

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades

El enlace químico, un estudio de los enlaces H_2^+ y He_2

Jonathan Josué van der Henst Solís

Guatemala

2009

El enlace químico, un estudio de los enlaces H_2^+ y He_2

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades

El enlace químico, un estudio de los enlaces H_2^+ y He_2

Trabajo de investigación presentado por Jonathan Josué van der Henst
Solís para optar al título de Licenciatura en Química

Guatemala

2009

Vo. Bo. :

(f) _____

Dr. César Antonio Estrada

Asesor

Tribunal Examinador:

(f) _____

Dr. César Antonio Estrada

(f) _____

Dr. Adrián Gil Méndez

(f) _____

Lda. Irma Orellana Catalán

Fecha de aprobación: Guatemala, 1 de Septiembre de 2009

PREFACIO

«¡Hola a todo aquello con lo que hoy se construye y hace el hoy tan distinto de ayer! »

- *Oda Triunfal*, Álvaro de Campos [Fernando Pessoa] (1914).

La carrera de un químico cualquiera comienza de diferentes maneras, pero la mayoría comparte aspectos en común entre sí: haber tenido un profesor que lo inspirara en el colegio o en la universidad; tener interés en la ciencia como forma de saciar la curiosidad; interesarse más en los conceptos que en aplicaciones; entre otros. En mi caso, todos los anteriores formaron parte de mi comienzo.

Fue en la universidad donde mi interés por la química, la física y la matemática, y el haber recibido clases con el Lic. José Carlos Chiquín, me impulsaron a estudiar la Licenciatura en Química. Fue en la clase básica de Química donde empezó mi estudio por la fascinante área de la química cuántica, al ver los resultados a partir de los cuales se construían conceptos como átomos, enlaces, etc.

A pesar que después fui atraído por la química orgánica en los años posteriores, nunca me pude alejar de mi interés por la química teórica, en especial el área de química cuántica. Al llevar la clase de Fisicoquímica 2 esa fascinación sólo se incrementó y me permitió ver con mucha más profundidad lo que ofrecía esa maravillosa teoría de la mecánica cuántica aplicada a la química.

Es por eso que en 2008 busqué ir a la escuela de verano del Centro computacional para estructura molecular e interacciones (Computational Center for Molecular Structure and Interactions, CCMSI) en Jackson

State University. Ahí me adentré en el estudio y aplicación de la química computacional y en la teoría de Átomos en Moléculas de Bader.

Pero lo más importante fue haber recibido clases de química cuántica con el Dr. Andrzej J. Sadlej y clases de Teoría de grupos y simetría molecular con el Dr. David Mager, con lo cual resurgió mi interés por el área de química teórica y mi pasión por la ciencia, que paulatinamente se había visto desesperada en mis estudios de licenciatura.

El estudio de la teoría de Átomos en Moléculas en particular me llevó a recordar inquietudes que había olvidado en mis estudios. La principal siendo que, aparte de conceptos básicos, no entendía qué es el enlace químico. No sabía por qué se forma, por qué existen los átomos, por qué hay reacciones, etc.

Es por eso que en este trabajo quiero seguir con mis estudios de la química cuántica para poder entender el enlace químico, ayudándome de la química computacional y usando la teoría de átomos en moléculas.

Además, fue en mi regreso a Guatemala que encontré en el Dr. César Estrada una persona que compartía mi entusiasmo por esta área de la química y muchas de mis inquietudes, las cuales se pueden trabajar basándose en la química computacional y la química teórica, cuyo apoyo como asesor estoy muy agradecido.

La química computacional es un área nueva de la química que ataca a muchos problemas desde una perspectiva teórica usando el poder de las computadoras para realizar los cálculos. De esta forma ha

permitido estudiar propiedades de moléculas antes de que sean sintetizadas, rutas de reacción, intermediarios de reacción (compuestos que no pueden ser incluso analizados experimentalmente), interacciones entre sistemas, etc. obteniendo resultados muy confiables y de bastante uso.

En cambio, la teoría de Átomos en Moléculas parte del concepto de la función de densidad electrónica (que se obtiene a partir de cálculos computacionales o ya sea de datos experimentales) para poder definir conceptos como átomos y enlaces, es decir, basándose en la química cuántica.

De esta forma se desean estudiar las teorías básicas que se manejan para describir el enlace químico (teoría de enlace de valencia y teoría de orbitales moleculares). También se desea estudiar los fundamentos de química computacional para poder realizar cálculos, además de los fundamentos de la teoría de Átomos en Moléculas. Esto para poder estudiar dos enlaces en particular, los de las moléculas H_2^+ y He_2 , lo cual se hará con cálculos computacionales y su respectiva descripción según la teoría de Átomos en Moléculas. Además se estudiará la resolución analítica de la molécula de Hidrógeno ionizada para poder compararla con los modelos de enlace químico y los resultados de los cálculos.

Con esto se quiere cubrir el enlace químico basándose en la mecánica cuántica, que es la teoría en la cual subyace el entendimiento moderno de dicho concepto, además de introducirnos a la química computacional y a la teoría de Átomos en Moléculas, herramientas nuevas e importantes en la química teórica hoy en día.

CONTENIDO

	Página
PREFACIO	v
LISTA DE CUADROS	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
RESUMEN	xiii
Capítulos	
I. INTRODUCCIÓN	1
II. QUÍMICA CUÁNTICA	8
III. EL ENLACE QUÍMICO	27
IV. QUÍMICA COMPUTACIONAL	47
V. ÁTOMOS EN MOLÉCULAS (AIM)	62
VI. EL ENLACE H_2^+	74
VII. EL ENLACE He_2	91
VIII. CONCLUSIONES	101
IX. BIBLIOGRAFÍA	107
X. APÉNDICE	111

LISTA DE CUADROS

Cuadro		Página
No.1	Rango y firma de los distintos tipos de puntos críticos	72
No.2	Energía y longitud de enlace teórico y experimental encontrados en la literatura de H_2^+	84
No.3	Input usado para la molécula H_2^+ en el programa Gaussian03	85
No.4	Output obtenido del programa Gaussian03 para la molécula H_2^+	85
No.5	Resultados obtenidos para la molécula H_2^+ usando el método de Hartree-Fock	85
No.6	Resultados obtenidos para la molécula H_2^+ usando el método MP2	86
No.7	Resultados obtenidos para la molécula H_2^+ usando el método B3LYP	86
No.8	Resultados obtenidos para la molécula H_2^+ usando el método QCISD	86
No.9	Valores de las propiedades del punto crítico de enlace de la molécula H_2^+	89
No.10	Energía y longitud de enlace teórico y experimental encontrados en la literatura de He_2	94
No.11	Input usado para la molécula He_2 en el programa Gaussian03	94
No.12	Output obtenido del programa Gaussian03 para la molécula He_2	95
No.13	Resultados obtenidos para la molécula He_2 usando el método de Hartree-Fock	95

No.14	Resultados obtenidos para la molécula He ₂ usando el método MP2	95
No.15	Resultados obtenidos para la molécula He ₂ usando el método B3LYP	96
No.16	Resultados obtenidos para la molécula He ₂ usando el método QCISD	96
No.17	Valores de las propiedades del punto crítico de enlace de la molécula He ₂	99

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
No.1	Comparación de las estrategias seguidas por las teorías del enlace químico	38
No.2	Diagrama de las líneas de contorno de la densidad electrónica y propiedades de la teoría de Átomos en moléculas	70
No.3	Diagrama de rutas de gradiente de la densidad electrónica y propiedades de la teoría de Átomos en moléculas	70
No.4	Diagrama del sistema de coordenadas utilizado para el H_2^+	75
No.5	Diagrama del enlace en la molécula H_2^+ dibujado por GaussView	87
No.6	Estructura del sistema H_2^+ analizado por AIM200 donde se observa el punto crítico de enlace	88
No.7	Estructura del sistema H_2^+ analizado por AIM200 junto con las coordenadas cartesianas, donde se observa el punto crítico de enlace	88
No.8	Líneas de contorno de la densidad electrónica para la molécula H_2^+ junto con los puntos críticos y la ruta de enlace	89
No.9	Líneas de contorno junto con las rutas de gradiente de la densidad electrónica para la molécula H_2^+ junto con los puntos críticos y la ruta de enlace	90
No.10	Diagrama del enlace en la molécula He_2 dibujado por GaussView	98

No.11	Estructura del sistema He ₂ analizado por AIM200 donde se observa el punto crítico de enlace	98
No.12	Estructura del sistema He ₂ analizado por AIM200 junto con las coordenadas cartesianas, donde se observa el punto crítico de enlace	99
No.13	Líneas de contorno de la densidad electrónica para la molécula He ₂ junto con los puntos críticos y la ruta de enlace	99
No.14	Líneas de contorno junto con las rutas de gradiente de la densidad electrónica para la molécula He ₂ junto con los puntos críticos y la ruta de enlace	100

RESUMEN

Se estudió la teoría necesaria para poder entender las teorías del enlace químico (teoría de enlace de valencia y teoría de orbitales moleculares) y lo básico de estas teorías, los fundamentos de química computacional (como para poder realizar cálculos computacionales) y los fundamentos de la teoría de Átomos en Moléculas. Se estudió la resolución analítica del enlace H_2^+ en coordenadas elipsoidales homofocales. De ahí se realizaron cálculos de química computacional de los sistemas, H_2^+ y He_2 , utilizando el nivel de teoría y la base necesaria para poder obtener buenos resultados y válidos, los cuales se verificaron comparando con los valores experimentales. Se encontró la función de densidad electrónica de ambos sistemas y se estudió la misma con la teoría de Átomos en Moléculas. Por último se compararon los resultados teóricos con los resultados computacionales, en el caso del H_2^+ , y los resultados del He_2 con la literatura para poder observar su precisión y validez.

I. INTRODUCCIÓN

«Dispérsate, sistema físico-químico
de células nocturnamente conscientes,
en la nocturna consciencia de la inconsciencia de los
cuerpos,
en el gran embozo, que no emboza nada, de las apariencias,
en la hierba o el césped de la proliferación de los seres,
en la niebla atómica de las cosas,
en las paredes voraginantes
del vacío dinámico del mundo...»

- *Si te quieres matar, ¿por qué no te quieres matar?*,
Álvaro de Campos [Fernando Pessoa] (1926).

La química suele buscar correlacionar las propiedades de la materia con la estructura de la misma. Como conceptos fundamentales de la estructura de la materia se manejan al átomo y a la molécula. El concepto que unifica el estudio de los anteriores, es decir, el concepto que subyace detrás, es el del enlace químico. Además, se suele decir que uno de los objetos de estudio de la química es la formación y la ruptura de enlaces. Aquí es donde se puede ver la importancia de tal concepto, el del enlace químico.

Es decir, el enlace químico es probablemente de los conceptos fundamentales de la química, si no es que el más importante. Sin embargo, en toda la carrera del químico, solamente se ven teorías básicas y simplificadas, y en ocasiones sólo nociones vagas acerca del mismo.

Es a raíz de la mecánica cuántica que se ha podido explicar el enlace químico y a través de ella es que se dan las teorías modernas del mismo. Sin embargo, en un curso como el de Fisicoquímica 2 (química cuántica) no se logró cubrir los temas relacionados con el enlace químico. Por lo que es necesario llenar este vacío para que el estudiante logre estar en capacidad de entender cómo a través de la mecánica cuántica se puede explicar el concepto de enlace químico y, además, estar al día con las teorías modernas del mismo.

Por ello se cree que al estudiar el enlace químico se puede, aparte de cubrir temas que son fundamentales que conozca un químico y sobre todo un aspirante a químico teórico, explorar áreas nuevas de investigación de la química teórica como lo son la química computacional y la teoría de Átomos en Moléculas (Atoms in Molecules) de Bader.

Dentro del estudio del enlace químico, existen dos modelos basados en la mecánica cuántica que se denominan teorías del enlace químico bajo las cuales se ha venido estudiando el enlace químico. Éstas son la teoría del enlace de valencia que tuvo su gran popularidad debido a que fue apoyada dentro de la comunidad científica por Linus Pauling y la otra es la teoría de orbitales moleculares que es la más usada hoy en día (Vemulapalli, 2008). Pero hay que destacar que ambos son sólo modelos, pero hay que estudiar en qué se basa cada uno, cuáles son sus limitantes y en qué se puede usar cada uno.

Muchas de las investigaciones de química teórica hoy en día se basan en análisis de química computacional, que básicamente es una serie de algoritmos y procedimientos derivados de la mecánica cuántica que se ayudan de las poderosas capacidades computacionales de hoy en día para realizar cálculos. Sin embargo, realizar cálculos no requiere más que un procesador y algún programa como Gaussian03. No obstante, es necesario entender los fundamentos de los procedimientos para realizar cálculos para que sean válidos y obtener información que sea correcta. Pero a través de cálculos de química computacional se pueden estudiar sistemas complejos para los cuales no se puede encontrar una solución analítica de la ecuación de Schrödinger (la base de la mecánica cuántica) por lo que es muy útil para cualquier sistema que posea más de dos electrones.

Además, dichas investigaciones de química teórica se basan en la teoría de Átomos en moléculas para poder analizar los enlaces y los átomos de los sistemas que se estudian. Esta teoría da las herramientas

necesarias para poder caracterizar y estudiar conceptos que hasta antes no se tenía mucho fundamento teórico sino sólo nociones empíricas, como lo es el enlace químico. Por ejemplo, esta teoría se ha utilizado recientemente para caracterizar diferentes tipos de enlaces de Hidrógeno (Koch y Popelier, 1995; Popelier, 1998). Además, incluso si es una teoría relativamente complicada y reciente, ya se encuentran varios textos que permiten introducirse fácilmente a ella (véase por ejemplo Popelier, 2000).

De esta forma se ve que para poder estudiar el enlace químico basándose en la mecánica cuántica se tienen que ver las teorías del enlace químico, pero además se pueden estudiar casos en particular haciendo uso de la química computacional y después la teoría de Átomos en Moléculas para poder caracterizar y analizar más a detalle el enlace químico en dichos casos. Es por eso que en esta investigación se estudiarán dos casos en particular para poder ejemplificar el uso de la química computacional y de la teoría de Átomos en Moléculas, además de poder entender las teorías modernas del enlace químico, que son la de enlace de valencia y de orbitales moleculares.

Estos dos casos en particular son los enlaces de las moléculas H_2^+ y He_2 . El primero es un sistema que sí se puede resolver analíticamente para el cual existe una solución conocida (Roberts *et al.*, 1962; Schaad y Hicks, 1970; Wind, 1965) y que es el sistema que se utiliza como ejemplo para estudiar el enlace (de la misma forma que se utiliza el átomo de Hidrógeno para estudiar a los demás átomos). Sin embargo en la mayoría de textos (Levine, 2000; Pilar, 1968) e incluso en las fuentes originales, no se presenta en detalle la resolución de dicho sistema sino solamente los resultados, por lo que en este trabajo se presenta el tratamiento completo de resolución de la ecuación de Schrödinger de esta molécula para poder entender los resultados de una mejor manera y poder compararlos con cualquier tratamiento computacional y con las teorías del enlace químico.

El segundo sistema es el enlace He_2 que es el enlace más débil que se conoce y de más grande longitud de enlace. Éste es un caso atípico que se trabajó de primero de forma teórica y hasta hace poco fue que se logró detectar en el laboratorio (Lohr y Blinder, 2007). Su carácter débil y su simplicidad (por ejemplo, sólo posee una banda de absorción que se aproxima en energía a la energía de disociación) permite estudiar un sistema que no se puede resolver analíticamente, pero para el cual ya hay información en la literatura.

Entonces, básicamente se quiere estudiar a profundidad sobre qué es el enlace químico. Cuestiones como por qué se forma, por qué es estable, por qué se puede romper y dar lugar a reacciones, etc. Buscando responder a estas preguntas analizando dos casos en particular, el enlace en la molécula H_2^+ y el enlace en la molécula He_2 .

La hipótesis de este trabajo es que la mecánica cuántica describe al enlace químico a través de una serie de modelos y basándose en la misma se puede entender al mismo. Teniendo el objetivo principal estudiar y describir los enlaces de las moléculas H_2^+ y He_2 basándose en la química cuántica. Mientras que los objetivos específicos son: estudiar la resolución analítica del sistema H_2^+ usando coordenadas elipsoidales homofocales; realizar cálculos de química computacional de los enlaces H_2^+ y He_2 ; comparar los resultados de las teorías de enlace de valencia y la teoría de orbitales moleculares con la solución analítica del sistema H_2^+ ; estudiar los enlaces H_2^+ y He_2 basándose en la teoría de Átomos en Moléculas; identificar los principios necesarios de la mecánica cuántica necesarios para describir y estudiar al enlace químico; describir las teorías de enlace de valencia, de orbitales moleculares y átomos en moléculas; y estudiar los principios básicos de la química computacional.

Este estudio tiene relevancia porque permite entender en una mejor manera el enlace químico por parte del estudiante, concepto

fundamental en la química, además que introduce al estudiante en ésta área de investigación de la química teórica, llevándolo a estar al día con los resultados actuales y la situación presente de dicha investigación. Este trabajo además se presta al lector como una introducción básica a cualquiera en los temas del enlace químico encontrando ciertos resultados que no se encuentran fácilmente en literatura o por lo menos se encuentran dispersos (como la solución analítica del sistema H_2^+). Además, da una introducción de las herramientas y los usos de la química computacional, que es un área de mucha importancia y uso hoy en día.

También, es importante mencionar que esta investigación se puede usar como una metodología de investigación (en cuanto a química computacional se refiere) que se podrá implementar en cualquier institución educativa con pocos recursos para la realización de investigación a nivel de pregrado, lo cual, por ejemplo, es la situación de la Universidad del Valle de Guatemala, porque no se observa mucha participación en la investigación por parte de los estudiantes de Licenciatura en Química de pregrado.

Para estudiar el enlace químico, se cubrirá lo básico de la mecánica cuántica empezando por los postulados y conceptos básicos, para luego pasar al átomo de hidrógeno, que lleva al concepto de orbitales. Luego se estudiará a los átomos multielectrónicos, en donde es necesario ver las teorías de aproximación. Las dos teorías básicas que son el método de perturbación y el método variacional. El tratamiento que se seguirá será uno intermedio entre un libro como el de Química Cuántica de McQuarrie y el de Química Cuántica de Levine. Esto en vías de poder estudiar la base de la química computacional y de las teorías del enlace químico.

Luego se estudiarán las teorías modernas del enlace químico, la de orbitales moleculares y la de enlace de valencia, tratando de cubrir la

idea y la utilidad de los mismos. En donde se verá que ambas teorías son solo modelos de aproximación del enlace, cada una de las cuales tiene sus puntos fuertes y débiles. Aquí se verá que conceptos como orbitales y estructuras moleculares son ampliamente debatidos, debido a que no son conceptos propios de la mecánica cuántica, pero debido a su utilidad, son aceptados y usados en la química cuántica. Además, se expondrá que la estabilidad del enlace se debe a una disminución de la energía cinética relacionada con la deslocalización del movimiento electrónico y no tanto por una naturaleza electroestática.

También se cubrirán las bases de química computacional para poder hacer los cálculos necesarios de los sistemas, de tal forma que sean válidos y estén correctos. Y por último se estudiarán las nociones básicas de la teoría de Átomos en Moléculas que provee de una definición clara y rigurosa de un átomo en una molécula además de poder caracterizar y definir enlaces en moléculas. Todo esto completará la parte de fundamentos teóricos del trabajo.

Luego se estudiará la solución analítica del sistema H_2^+ mostrando casi todo el tratamiento en coordenadas elipsoidales homofocales y presentando la forma de la solución. Así se verá la forma de las funciones con dos centros que presentan cierta similitud con los orbitales del átomo de Hidrógeno dado que pueden ser caracterizados por tres números cuánticos de la misma manera que en los orbitales atómicos. También se verá que en la solución analítica aparecen dos estados, los cuales se asemejan al concepto de orbital de enlace y orbital de antienlace de la teoría de orbitales moleculares. Esto indica que conceptualmente la teoría de MO está más cercana a la solución real del sistema, la cual la hace favorecer en cálculos donde se quiera seguir con ideas propias de la mecánica cuántica. No obstante, la teoría de VB provee de buenos resultados (alejados a ideas propias de la mecánica cuántica) con ideas cercanas a la intuición del químico.

Luego se trabajarán los sistemas, H_2^+ y He_2 , con los métodos HF, MP2, B3LYP y QCISD, usando las bases STO-3G, STO-6G, 3-21G, 6-21G, 6-31G, 6-311G, 6-31G**, D95 y cc-pV5Z. Viendo la diferencia entre cada método y entre las bases dentro de cada método. En el caso de la molécula de Helio se verá la importancia del denominado error de superposición de funciones de base (BSSE) que será la razón por la cual los cálculos no fueron tan exactos.

La teoría de AIM permitirá confirmar la presencia de enlaces en las moléculas H_2^+ y He_2 además de poderlos caracterizar como un enlace covalente y un enlace débil del tipo de van der Waals, respectivamente, por medio de la densidad electrónica y del Laplaciano en el punto crítico.

Con esto se confirmará la hipótesis que la química cuántica presenta las bases y las herramientas de los modelos con los cuales se estudian el enlace químico, dado que presenta una teoría matemática para estudiar a los constituyentes de los átomos y las moléculas.

II. QUÍMICA CUÁNTICA

«The theory of quantum mechanics also explained all kinds of details, such as why an oxygen atom combines with two hydrogen atoms to make water, and so on. Quantum mechanics thus supplied the theory behind chemistry. »

- Del libro QED: The Strange Theory of Light and Matter (1988) de Richard Philips Feynman (Princeton University Press, Estados Unidos, 158 pp).

Como nos interesa estudiar el enlace químico, se seguirá un esquema de temas similar al que se expone en el libro de Royer (1968) para la química cuántica, completando la exposición con ayuda de Levine (2000) y McQuarrie (2003). Al lector interesado en repasar más estos temas, se le refiere a dichos libros donde dan una exposición de la química cuántica muy completa, teniendo un nivel más sencillo el de McQuarrie.

Hay tres maneras distintas de introducir los conceptos básicos de la mecánica cuántica. El primero es un enfoque histórico, comenzando por la mecánica hamiltoniana, luego por la antigua teoría cuántica hasta llegar a la derivación heurística de la ecuación de Schrödinger. El segundo es un enfoque axiomático que introduce brevemente el lenguaje matemático y el formalismo de la mecánica cuántica, y luego presenta un conjunto de postulados. El tercer enfoque considera una serie de experimentos reales e ideales con ondas y partículas para presentar el dualismo onda-partícula, y los principios de incertidumbre y de superposición, para llevar a la interpretación estadística de la mecánica cuántica y sus tratamientos axiomáticos (Teixeira-Dias, 1983:963). Aunque el enfoque estadístico (que es un enfoque híbrido fenomenológico-histórico) puede ser el mejor para comenzar el estudio de la mecánica cuántica, para este trabajo se seguirá el enfoque axiomático. De esta forma, luego de introducir ciertos conceptos, se mostrarán los postulados de la mecánica cuántica, en un tratamiento similar al seguido

por Teixeira-Dias (1983) o el seguido por Cuevas y Cortés (2003). De ahí se presentarán la resolución del átomo de Hidrógeno para pasar al estudio de átomos multielectrónicos (que incluye los métodos aproximados) y moléculas.

A. Preliminares

La mecánica cuántica es el estudio del comportamiento de la materia en niveles atómicos y subatómicos, que involucran partículas de masas en reposo muy pequeñas y de volúmenes muy pequeños (electrones, protones, neutrones, etc.). El formalismo de la mecánica cuántica está basado en la consideración que cada estado mecánico-cuántico de un sistema puede ser descrito para cada instante por una función de coordenadas específica (la función de onda ψ) que es una solución física apropiada a la ecuación de onda de Schrödinger. Para un sistema compuesto que consiste de muchas partículas, la función de onda está dada en términos de las coordenadas de todas las partículas; por lo tanto, es una función de un punto en un espacio de configuración multidimensional, pero no de un espacio físico (Christoudouleas, 1975: 573).

La química cuántica no es más que la mecánica cuántica aplicada a problemas de química. En su parte la mecánica cuántica surgió como la respuesta a distintos problemas que se tenían al comienzo del siglo XX al tratar de aplicar la mecánica clásica a ciertos problemas como el espectro del Hidrógeno, la radiación del cuerpo negro, etc. A partir de una serie de postulados, es posible obtener el resto de propiedades que se observan en muchos fenómenos y sistemas físicos y químicos (Levine, 2000). Lo importante de la mecánica cuántica para la química es que es una descripción matemática correcta del comportamiento de los electrones, que es en lo que se basa la química (Young, 2001).

En la química cuántica aprendemos que toda la información que podemos tener de un sistema dado está contenida en la función de onda del sistema, Ψ . La interpretación que se le da a la función de onda, Ψ , es debida a Max Born en 1926 en la cual se postula que $|\Psi|^2$ da la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula en un lugar dado del espacio (Levine, 2002). Básicamente la función de onda se refiere a un objeto matemático que cumple ciertas propiedades a partir del cual se puede derivar las propiedades físicas de un sistema. La función de onda no representa un curso de eventos en el espacio y tiempo sino que al contrario, representa una tendencia a eventos y nuestro conocimiento de eventos (Christoudouleas, 1975:574).

La formulación de la mecánica cuántica que es práctica o aplicable en la química hace uso de la ecuación de Schrödinger. Esto es porque en sistemas no-relativistas, la función de onda es calculada a partir de la ecuación de Schrödinger, que para un electrón simple moviéndose en un potencial V es:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(r) \right] \Psi(r) = E\Psi(r)$$

Pero la forma más general de la ecuación de Schrödinger, en su forma independiente del tiempo, que es la que se postula que la función de onda debe de satisfacer, es:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Donde \hat{H} es el operador hamiltoniano del sistema y E es la energía del sistema (Levine, 2000). El operador Hamiltoniano, \hat{H} , consiste de la suma de tres términos, la energía cinética, la interacción con un potencial externo y la interacción electrón-electrón.

La energía es uno de los conceptos más útiles en la ciencia. El análisis de energías puede predecir qué procesos moleculares pueden suceder o son posibles de ocurrir. Se define la energía de tal manera que el sistema con menor energía posible es el más estable. Por lo tanto,

encontrar la forma de la molécula corresponde a la forma con la menor energía (Young, 2001).

Teniendo en claro lo anterior, se estudiarán los postulados. Un postulado, en este caso, es un enunciado plausible que integra toda la evidencia experimental considerada previamente y que absorbe los conceptos básicos y principios de la mecánica cuántica (Teixeira-Dias, 1983: 963).

Postulado 1

El estado de un sistema mecánico-cuántico está completamente especificado por una función $\psi(q_i, t)$ que depende de todas las coordenadas de la partícula, q_i , y del tiempo. Toda la información posible del sistema puede ser deducida de $\psi(q_i, t)$. Esta función, denominada función de onda o función de estado, tiene la propiedad importante que $\psi^*(q_i, t)\psi(q_i, t)d\tau$ es la probabilidad que la partícula se encuentre en el elemento de volumen $d\tau$, en la posición q , en el tiempo t .

Para que una función $\psi(q_i, t)$ sea aceptable físicamente como una función de onda debe ser bien comportada, lo que implica que la función debe ser univaluada, continua e cuadráticamente integrable. Esto permite que se pueda normalizar, lo cual se refiere a que se cumpla la siguiente condición:

$$\int \psi^*(q_i, t)\psi(q_i, t)d\tau = 1$$

Postulado 2

Para cada propiedad observable de un sistema en la mecánica clásica, corresponde un operador lineal hermitiano en mecánica cuántica.

Un operador se refiere a una operación matemática que transforma una función en otra. En la mecánica cuántica, los operadores más

importantes son el hamiltoniano, el operador de posición y el operador de momentum lineal, los cuales vienen dados por las expresiones:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(q)$$

$$\hat{X} = x \cdot$$

$$\hat{P}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$

Que un operador \hat{A} sea lineal se refiere a que debe de cumplir lo siguiente:

$$\hat{A}[af(x) + bg(x)] = a\hat{A}f(x) + b\hat{A}g(x)$$

Que un operador \hat{A} sea hermitiano se refiere a que debe de satisfacer lo siguiente:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^*(x)\hat{A}g(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} g(x)[\hat{A}f]^*(x)dx$$

Lo último que es importante tener en cuenta de los operadores lineales es que para cada uno existen ciertas funciones que al ser operadas por el operador, regresan la función multiplicada por una constante de proporcionalidad. A dicha constante se le denomina eigenvalor y a las funciones eigenfunciones. El hecho que un operador sea hermitiano nos asegura que los eigenvalores de los operadores asociados a un observable son números reales (lo cual asegurará que los resultados de mediciones como de valores promedio serán números reales). Además, las eigenfunciones de un operador lineal hermitiano forman un conjunto completo de funciones.

Una notación importante que simplifica muchas expresiones es la siguiente:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^*(x)\hat{A}g(x)dx = \langle f|\hat{A}|g\rangle$$

Y

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^*(x)g(x)dx = \langle f|g\rangle$$

Postulado 3

En cualquier medición de un observable asociado con el operador \hat{A} , los únicos valores que van a poder ser observados son los eigenvalores a_n , que satisfacen la ecuación de eigenvalor

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n$$

Este postulado es el que tiene la aplicación de uso más frecuente y de mayor alcance en la química cuántica, cuando el operador coincide con el operador de energía, el hamiltoniano. Esto es lo que nos permite la determinación de los niveles de energía de átomos y moléculas (Teixeira-Dias, 1983:964).

Postulado 4

Si un sistema está en un estado descrito por la ecuación de onda normalizada ψ , entonces el valor promedio de el observable correspondiente a \hat{A} , está dado por

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$$

Postulado 5

La función de onda, o función de estado, de un sistema evoluciona en el tiempo según la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$\hat{H}\Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}$$

Si se supone que el hamiltoniano no contiene al tiempo explícitamente, por separación de variables se obtiene:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)f(t)$$

Separando las variables en cada lado:

$$\frac{1}{\psi(x)} \hat{H}\psi(x) = \frac{i\hbar}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t}$$

Dado que ambos lados sólo dependen de una variable, cada una es igual a una constante, por lo que se tendrá que:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

Expresión conocida como la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo; también se tiene que:

$$\frac{\partial f(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}Ef(t)$$

Resolviendo esta última:

$$f(t) = e^{-\frac{E}{\hbar}t}$$

Así que las soluciones serán de la forma:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-\frac{E}{\hbar}t}$$

Estas son soluciones del estado estacionario.

Postulado 6

Todas las funciones de onda electrónicas deben de ser antisimétricas ante el intercambio de dos electrones.

Este último postulado nos permite integrar ciertos resultados de la mecánica cuántica relativista que involucran al espín, que no están integrados en la ecuación de Schrödinger, lo cual será importante para sistemas con más de dos electrones.

B. Átomo de Hidrógeno

El caso del átomo de Hidrógeno, o en su forma general que es el caso de los átomos hidrogenoides, consiste en un núcleo con carga $+Ze$ fijado en el origen del sistema de coordenadas cartesiano (en el átomo de Hidrógeno $Z = 1$) y de un electrón que interactúa con el núcleo. La posición del electrón, con carga $-e$ y masa m_e , se puede denotar por x, y, z . La energía potencial del sistema, relativo a las partículas separadas, está dado por:

$$V = -Z\frac{e^2}{r}$$

Donde

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

La ecuación de Schrödinger para el electrón es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - Z \frac{e^2 \psi}{r} = E \psi$$

Si se trabaja con la masa reducida, es decir, tomando en cuenta el movimiento del núcleo, entonces quedaría:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0$$

Esta ecuación se puede resolver en coordenadas esféricas, para la cual la ecuación anterior se transforma en:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0$$

Si se asume separación de variables, entonces:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)F(\theta, \varphi)$$

Sustituyendo en la ecuación de Schrödinger, se encuentra que:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = \frac{1}{F \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial F}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{F \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2}$$

Como ambos lados de la ecuación dependen de diferentes variables, se pueden igualar a una constante, sea $l(l+1)$, para obtener:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial F}{\partial \theta} \right) + l(l+1)F &= 0 \\ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) R - \frac{l(l+1)R}{r^2} &= 0 \end{aligned}$$

La primera ecuación es conocida como la ecuación de onda para los armónicos esféricos de superficie, por lo que la solución es:

$$F(\theta, \varphi) = f_{lm}(\theta, \varphi) = A p_l^m(\cos \theta) G_m(\varphi)$$

Donde los parámetros pueden tomar los valores de los eigenvalores $l = 1, 2, 3, \dots$, y $m = 0, 1, 2, \dots, l$; A es una constante arbitraria y los denominados polinomios asociados de Legendre están dados por:

$$p_l^m(\cos \theta) = \frac{(1 - \cos^2 \theta)^{\frac{m}{2}}}{(2^l l)!} \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} (\cos^2 \theta - 1)^l$$

Y

$$G_m(\varphi) = e^{\pm im\varphi}$$

La solución para la ecuación de R es:

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2\rho}{n}\right)^l e^{-\rho/n} \frac{d^{2l+1}}{d(2\rho/n)^{2l+1}} \left\{ e^{2\rho/n} \frac{d^{l+n}}{d(2\rho/n)^{l+n}} \left[\left(\frac{2\rho}{n}\right)^{l+n} e^{-2\rho/n} \right] \right\}$$

Donde $\rho = Zr/a_0$ ($a_0 = \hbar^2/\mu e^2$, el radio de la primera órbita de Bohr), $n = 1, 2, 3, \dots$ y $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Los cuales resultan en un polinomio en ρ de grado $n-1$ multiplicados por un exponencial descendiente $e^{-\rho/n}$.

De esta forma, la solución completa de la ecuación de Schrödinger para un átomo hidrogenoide se escribe como:

$$\psi_{nlm} = N_{nlm} f_{lm}(\theta, \varphi) R_{nl}(r) \quad \begin{array}{l} n = 1, 2, 3, \dots \\ l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m = 0, 1, 2, \dots, l \end{array}$$

Donde N es una constante de normalización. Los eigenvalores de la energía total E se pueden encontrar sustituyendo esta solución en la ecuación de Schrödinger y se obtiene que:

$$E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{n^2 \hbar^2}$$

Lo que nos interesa estudiar son las soluciones a la ecuación de Schrödinger, es decir, la función de onda resultante.

C. Orbitales

Lo que se obtuvo para el caso del átomo de Hidrógeno son soluciones para distintos niveles de energías, o valores de energía (que son los eigenvalores o valores propios del hamiltoniano), teniendo una para cada valor de energía (Levine, 2002). Lo que se puede hacer ahora es utilizar la interpretación de Born de la función de onda, con lo que se puede formar imágenes de la distribución de los electrones alrededor de los átomos según la distribución de la probabilidad electrónica. A estas imágenes se les suele denominar orbitales (Levine, 2000), aunque una definición más precisa dice que orbital es la función de onda de un electrón.

Lo importante de los orbitales, es que es el elemento fundamental de la teoría de enlace. En este caso también se pueden entender como

una función de onda de un electrón, es decir, la solución de la ecuación de Schrödinger que describe los estados posibles para un electrón en un campo potencial específico debido a núcleo y otros electrones del sistema. Un orbital se puede describir como una órbita difusa o como la raíz de la densidad electrónica. Esencialmente, cada orbital es una función matemática de la posición espacial que asocia una amplitud de onda a cada punto, de tal manera que la densidad de la distribución electrónica está dada por el cuadrado del valor absoluto de dicha función (Weinhold, 1999:1141).

No obstante, se debe observar que los conceptos de orbitales y el concepto relacionado de configuraciones electrónicas no existen de veras en átomos multielectrónicos según la interpretación estricta de mecánica cuántica, pero son paradigmas centrales en todos los niveles de química. Esta situación sugiere ciertas preguntas filosóficas respecto al estatus de los orbitales y de las configuraciones. Aunque ambos conceptos no parecieran existir bajo la idea de la mecánica cuántica, sirven como muy útiles aproximaciones que claramente no se deben de abandonar (Scerri, 2000:3). Es decir, los orbitales no tienen una existencia física, simplemente son unas funciones matemáticas según un enfoque en particular para una solución matemática, por medios analíticos o numéricos, de una ecuación diferencial en particular. Es decir, los orbitales no existen, son artefactos de una teoría en particular, basados en un modelo de partículas independiente (Ogilvie, 1990:285).

D. Átomos multielectrónicos

Para sistemas más complejos que el átomo de Hidrógeno, no es posible resolver la ecuación de Schrödinger (en realidad, sistemas que posean más de un electrón). Lo más que se puede hacer es obtener aproximaciones y compararlas con los experimentos para validar esas aproximaciones. Es así como se suele seguir el tratamiento de los demás átomos y de sistemas como moléculas. Dentro de las técnicas que se

usan está el método de perturbaciones y el método variacional (Levine, 2002).

La ecuación de Schrödinger completa para cualquier átomo o molécula puede ser escrita en una forma análoga al átomo de Hidrógeno. Por ejemplo, para un átomo similar al Helio se tendría (considerando a los núcleos fijos):

$$\frac{\hbar^2 \nabla_1^2 \psi}{2m_1} + \frac{\hbar^2 \nabla_2^2 \psi}{2m_2} + \left(E + \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi = 0$$

Donde el subíndice 1 indica las coordenadas del electrón 1 y el subíndice 2 indica las coordenadas del electrón 2, mientras que r_{12} representa la distancia entre electrones. Nótese que ahora se tiene tres términos de energía potencial, dos entre los electrones individuales y el núcleo, y otro de la repulsión entre dos electrones. Este procedimiento se puede extender a sistemas más complejos, sin embargo, con ello incrementan la cantidad de términos de repulsión electrónica. El método de separación de variables no sirve para esta ecuación diferencial porque no se puede separar el término de repulsión electrónica.

Es aquí donde entran en juego los métodos de aproximación. Se puede mostrar, de forma matemática, que existen soluciones para las ecuaciones de onda de cualquier sistema de partículas, incluso para las ecuaciones que no podemos resolver exactamente. Es decir, tenemos garantía que puede buscar una aproximación ya que está la seguridad que una solución existe. Se pueden utilizar tres métodos en particular para obtener estas aproximaciones. El primero es el método de perturbación, el segundo es el método variacional y el tercero es el método de Hartree-Fock que se hablará en el capítulo de química computacional (Royer, 1968:53-4).

Cuando se habla de átomos, hay que tener cuidado de distinguir entre dos formas de hablar de la descripción de la distribución electrónica. Se puede hablar de la densidad electrónica que es la

concentración de carga por unidad de volumen en un punto dado alrededor del núcleo. La densidad electrónica en cualquier punto está definida como el cuadrado de la función de onda en dicho punto. Alternativamente, se puede describir como la carga total negativa del electrón se encuentra dispersa en todo el espacio alrededor del núcleo. A esto se le aplica el término función de distribución o función de distribución de probabilidad con un valor de $4\pi r^2(\psi)^2$ (Willis, 1991:743).

E. Método de perturbación

Este método consiste en ignorar los términos que no nos permiten resolver la ecuación de forma exacta así poder encontrar las soluciones sin estos términos. Luego se intenta calcular el efecto que tienen estos términos omitidos en la solución.

Entonces se parte de tener el sistema original siguiente:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

Para el cual se conoce la solución de un hamiltoniano similar:

$$\hat{H}^0\psi^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$$

Entonces se puede suponer que el hamiltoniano consiste en:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}'$$

Se tiene que hay una dependencia al parámetro λ de la siguiente manera:

$$\psi_n = \psi_n(\lambda, q)$$

Y

$$E_n = E_n(\lambda)$$

Entonces al expandir en una serie de Taylor y hacer ciertas definiciones, se tendrá que:

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \lambda^3\psi_n^{(3)} + \dots$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots$$

Entonces se encuentra que los valores de energía se calculan de la siguiente manera:

$$E_n^{(0)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^0 | \psi_n^{(0)} \rangle$$

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle$$

Para determinar los demás valores de perturbación de energía como las funciones de onda aproximadas hay expresiones para calcularlos también. Lo anterior se aplica a estados no degenerados. Si se trata de un estado degenerado, se introducen ciertos cambios para al final llegar a la ecuación secular que es un determinante de la forma:

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{1d} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & \cdots & H'_{2d} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H'_{d1} & H'_{d2} & \cdots & H'_{dd} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

Que al resolverlo permiten encontrar las correcciones de primer orden de energía de los estados degenerados.

Este método ofrece de soluciones aproximadas de aceptable precisión que además son fáciles de interpretar en el sentido físico. En el tratamiento de perturbaciones de cualquier átomo multielectrónico se trabajan las interacciones de los electrones con los núcleos sin tomar en cuenta las interacciones de los electrones y luego se intenta corregir esto. En principio se puede hacer esta corrección tan precisa como se quiera pero en práctica esto es muy difícil de obtener (Royer, 1968:58).

F. Método variacional

En este método se aproximan las eigenfunciones verdaderas con una función de prueba que es una combinación lineal de n funciones linealmente independientes (en el caso de una variación lineal):

$$\psi \approx \varphi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \cdots + c_n f_n = \sum_{j=1}^n c_j f_j$$

Las funciones de base, f_j , deben ser bien comportadas y satisfacer las condiciones de frontera del problema.

La energía asociada con la función de prueba está dada por la integral variacional:

$$W(c_1, c_2, \dots, c_n) = \frac{\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk}}{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk}}$$

Donde

$$H_{jk} = \langle f_j | \hat{H} | f_k \rangle$$

Y

$$S_{jk} = \langle f_j | f_k \rangle$$

El teorema de variación nos asegura que para cualquier selección de coeficientes c_j la energía aproximada será más grande que el valor verdadero más bajo de \hat{H} :

$$W \geq E_0$$

Por lo tanto, se deben ajustar sistemáticamente todos los coeficientes c_j para minimizar W para obtener la mejor aproximación posible del verdadero valor de energía. Esto se puede lograr al establecer la condición

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0, \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, n$$

Al hacer lo anterior se llega al siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\sum_{k=1}^n [(H_{ik} - S_{ik}W)c_k] = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Estas ecuaciones tienen soluciones que tienen significado físico sólo si la determinante secular es cero:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W & \cdots & H_{1n} - S_{1n}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W & \cdots & H_{2n} - S_{2n}W \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{n1} - S_{n1}W & H_{n2} - S_{n2}W & \cdots & H_{nn} - S_{nn}W \end{vmatrix} = 0$$

Las n raíces, W_0, W_1, \dots, W_{n-1} para esta determinante secular son aproximaciones de las energías exactas de la ecuación de Schrödinger original. A partir del teorema de MacDonald, estas energías (cuando se ordenan en orden de valor incremental) proveen de cotas superiores para las energías verdaderas de la siguiente manera:

$$E_0 \leq W_0, E_1 \leq W_1, \dots, E_{n-1} \leq W_{n-1}$$

Al tomar suficientes términos de la expansión de combinación lineal, las energías W_i pueden acercarse a los verdaderos valores de energía E_i en un alto grado de precisión (en algunos casos una parte en 10^{12}).

Cualquiera de las raíces W_i al ser sustituida a la serie de ecuaciones: $\sum_{k=1}^n [(H_{ik} - S_{ik}W)c_k] = 0$, $i = 1, 2, \dots, n$ generarán una serie de coeficientes c_j que especifican la eigenfunción aproximada, $\psi_i \approx \varphi_i$. Entonces este método nos provee de una receta para obtener soluciones a la ecuación de Schrödinger original. Sólo se necesitan seleccionar las funciones f_j y producir los elementos de la matriz S_{jk} y H_{jk} (Sims y Ewing, 1979:546).

G. Espín

Las soluciones que se obtuvieron de la ecuación de Schrödinger para el átomo de Hidrógeno indican que los subniveles con el mismo valor n tienen exactamente la misma energía, cuando en realidad tienen energías que difieren ligeramente. Además tampoco se menciona el cuarto número cuántico. Estas omisiones se deben a que se ignoró la teoría de la relatividad, al trabajar con la expresión de la energía cinética no relativista. Si se hace la corrección a la expresión relativista se obtiene una ecuación que se complica demasiado y cuyas soluciones precisas son difíciles de obtener. Esto fue investigado por Dirac y mostró que las dificultades de estados energéticos de mismo valor desaparecían. Los subniveles ya no tienen la misma energía y el número cuántico m_s de espín aparece en su forma propia. Sin embargo, se puede trabajar simplemente agregando la condición cuántica del espín, lo cual no es preciso pero da buenos resultados (Royer, 1968:50).

La forma de introducir el espín a la función de onda es la siguiente. Para comenzar los electrones tienen un espín semientero, dado que son fermiones, lo que se suele representar como espín arriba (+1/2) o espín abajo (-1/2), y se describe con las funciones siguientes:

$$\begin{aligned} \alpha(+1/2) &= 1 & \beta(+1/2) &= 0 \\ \alpha(-1/2) &= 0 & \beta(-1/2) &= 1 \end{aligned}$$

En un sistema electrónico, se completa la función de onda cuando se le agrega a la función de las coordenadas en el espacio $\varphi(x, y, z)$ la parte que es función del espín de la siguiente forma $\psi = \varphi(r)\sigma(s)$.

Recordando el postulado 6, se sabe que la función de onda electrónica debe ser antisimétrica: es decir, que cambia de signo cuando se intercambian las coordenadas de dos electrones cualesquiera (esto es debido a lo mencionado anteriormente que los electrones son fermiones con un espín de $\frac{1}{2}$):

$$\Psi(r_1 r_2 \dots r_i r_j \dots r_n) = -\Psi(r_1 r_2 \dots r_j r_i \dots r_n)$$

Una consecuencia directa y conocida del postulado 6 es el principio de Pauli, que establece que dos electrones no pueden tener todos sus números cuánticos n , l , m y m_s todos iguales. Un ejemplo de una función antisimétrica es un determinante de Slater formado por espín-orbitales (Cuevas y Cortés, 2003:50).

El problema con el término del número cuántico de espín está en que es difícil de visualizar lo que significa. Por eso es mejor aceptarlo como un número cuántico y no preocuparse por su significado físico. El significado físico de los otros números cuánticos si está bien definido: el número cuántico principal n determina el tamaño y energía del orbital, a su vez que el número cuántico azimutal l también determina en menor grado las cantidades anteriores como también la forma del orbital. El número cuántico magnético m en cambio, controla la orientación en el espacio (Royer, 1968:50).

H. Moléculas

Nótese que al trabajar con una molécula, se puede tener un hamiltoniano de la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\alpha} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Donde los índices α y β se refieren a los núcleos mientras que los índices i y j se refieren a los electrones. Los términos del hamiltoniano que se presentan son los siguientes: el primero es el operador de la energía cinética de los núcleos; el segundo es el operador de la energía cinética

de los electrones; el tercero se refiere a la energía potencial debida a la repulsión entre los núcleos, donde $r_{\alpha\beta}$ es la distancia entre los núcleos α y β con números atómicos Z_α y Z_β ; el cuarto término se debe a la energía potencial de atracción entre los electrones y los núcleos, donde $r_{i\alpha}$ es la distancia entre el electrón i y el núcleo α ; y el último término es la energía potencial debida a la repulsión entre los electrones con r_{ij} siendo la distancia entre los electrones i y j .

De esta forma se ve que se introduce otra problemática aparte de la no separación de la repulsión entre electrones. Esto se debe a la presencia de los factores debidos a los núcleos. Para poder obtener una solución a dicho hamiltoniano, se suele utilizar la aproximación de Born-Oppenheimer. Esta aproximación se basa en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones. Por lo tanto, los electrones se mueven más rápido que los núcleos y se puede considerar que en lo que respecta a los electrones, los núcleos se encuentran fijos en el espacio, mientras que los electrones llevan a cabo su movimiento. Hablando clásicamente, durante el tiempo del ciclo del movimiento del electrón, el cambio en la configuración nuclear es despreciable. Así que, considerando a los núcleos como fijos, se puede omitir el término de energía cinética de los núcleos y el hamiltoniano se simplifica para obtener la ecuación siguiente:

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\Psi_{el} = U\Psi_{el}$$

Donde:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\alpha} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Y

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}}$$

Donde V_{NN} es la repulsión entre núcleos. La distancia entre núcleos es constante. En este caso hay que resolver

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el}$$

Donde la energía electrónica nos ayuda a determinar la energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear:

$$U = E_{el} + V_{NN}$$

De esta forma la función de onda electrónica y la energía dependen de la configuración nuclear. La ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear puede aproximarse por:

$$\hat{H}_N \Psi_N = E \Psi_N$$

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(q_{\alpha})$$

La energía E es la energía total de la molécula. Hay que notar que para cada estado electrónico de una molécula se debe resolver una ecuación de Schrödinger nuclear diferente, ya que U difiere de estado a estado.

En moléculas típicas, la escala de tiempo para que los electrones de valencia orbiten alrededor del núcleo es una vez cada 10^{-15} segundos (la de los electrones de las capas internas es menor), el tiempo para las vibraciones moleculares es de una vez cada 10^{-14} segundos y la de la rotación molecular cada 10^{-12} segundos. Esta diferencia de escala de tiempo es lo que hace que los términos moleculares sean despreciables, dado que los electrones se mueven muy rápido y pueden ajustar instantáneamente sus movimientos con respecto a los movimientos de vibración y rotación más lentos de los núcleos más pesados (Chen *et al*, 2005:15).

La aproximación de Born-Oppenheimer tiene una validez cuestionable en las siguientes condiciones: para estados electrónicos excitados de moléculas poliatómicas no muy aisladas; para estructuras de transición, que no son verdaderos eigenestados; para estados electrónicos de menor energía cercanos al límite de disociación; para estados que tienen una alta simetría potencial y degeneración como resultado de un momentum angular orbital neto; y para moléculas exóticas que contienen partículas de masa menor a las del protón (Ogilvie, 1990:286).

Otro concepto importante cuando se trabajan cálculos computacionales y cálculos teóricos es el uso de las unidades atómicas, para las cuales se definen la masa del electrón (m_e), la carga del electrón (e), la constante de Planck reducida (\hbar) y la permitividad ($\kappa_0 = 4\pi\epsilon_0$) con valores de 1 cada una. Así se tienen como unidad de energías al Hartree y la unidad de longitud un radio de Bohr, que son las cantidades con dimensionales de energía y longitud obtenidas de las definiciones anteriores.

Por último, es necesario explicar el concepto de multiplicidad. De la misma forma que con los átomos, cuando se trabaja con una molécula los espines individuales de los electrones se adicionan vectorialmente para dar un espín electrónico total S , cuya magnitud tiene los posibles valores $S(S+1)\hbar^2$. Se llama multiplicidad de un estado propio de S al número de valores propios distintos de S_z que pueden corresponderle. La multiplicidad de un estado con valor propio $S(S+1)\hbar^2$ respecto al operador \hat{S}^2 es siempre $2S+1$ y coincide con el número de subniveles energéticos que, debido al espín, aparecen en presencia de un campo magnético externo. Con arreglo a su multiplicidad los estados se clasifican en singletes ($S=0$, $2S+1=1$), dobletes ($S=1/2$, $2S+1=2$), tripletes ($S=1$), cuartetos ($S=3/2$), quintetos ($S=2$), etc. (Fernández Nuñez, 1991:Sección XIII,123).

III. EL ENLACE QUÍMICO

«In physics it is possible to develop a simple and detailed model to explain certain classes of phenomena, but chemistry is too complex to be fully explained by such simple theories. To explain chemical phenomena at the present time, one needs several good models, i.e. they explain only a selection of data, and hence the need for several models. Depending upon the symbolic apparatus used, different truths emerge.»

- *The Structural Chemistry of Linus Pauling*, R. Paradowski (1972).

A- Introducción y reseña histórica

Las primeras nociones del enlace químico se remontan a la teoría de afinidades químicas que se basó en el trabajo del francés Étienne François Geoffroy (1672-1731) y posteriormente con trabajos cuantitativos del danés Hans Peter Jørgen Julius Thomsen (1826-1909) y del francés Pierre Eugène Marcellin Berthelot (1827-1907) que estudiaron el calor generado por una reacción química como medida de la afinidad química. A mediados del siglo XIX, los químicos estaban al tanto de ciertas regularidades impactantes en las proporciones que se encontraban en ciertos elementos con respecto a otros elementos. Observaciones de muchas fórmulas de compuestos inorgánicos revelaron recurrentes y equivalentes razones químicas. Aunque las raíces de la noción de valencia estaban en compuestos iónicos (inorgánicos), se introdujo luego a la química orgánica. Luego el alemán Stradouity Friedrich August Kekulé (1829-1896) y el británico Archibald Scott Couper (1831-1892) elaboraron una teoría de valencia, de forma independiente, al proponer que el carbón era tetravalente y que podían formar enlaces con otros carbonos. Esto se podía expresar convenientemente en la fórmula estructural con líneas que “enlazaban” átomos. La definición original de estados de valencia era el número de átomos de hidrógeno que se combinarían con un átomo del elemento dado (Popelier, 2000).

De esta forma Couper propuso las primeras nociones permanentes de la estructura molecular la mitad de un siglo después de la hipótesis atómica de Dalton en 1807. Durante las dos décadas siguientes fueron fortalecidas esas nociones por Kekule, van't Hoff y Le Bel. De esta forma hace más de un siglo se formó la idea fundamental clásica de una molécula como un arreglo casi rígido de átomos en el espacio tridimensional; asumiendo que existían entre ciertos pares adyacentes de átomos un enlace químico. Los químicos orgánicos y luego los químicos inorgánicos siguiendo a Werner, desarrollaron una idea intuitiva y profunda de la existencia de moléculas a las cuales se les atribuían estructuras de gran variedad basados en un esquema simple de unos pocos enlaces químicos alrededor de cada centro atómico (Ogilvie, 1990:280).

El alemán Albrecht Kossel (1853-1927) pensó en que la estabilidad de los gases nobles se debía a una configuración de capa cerrada. Concluyó que la fuerza que dirige la formación del enlace químico era la atracción electrostática entre un catión y un anión. Este enlace formado se denominó enlace iónico. Alrededor de 1916 dos químicos estadounidenses, Gilbert Newton Lewis (1875-1946) e Irving Langmuir (1881-1957) propusieron una teoría cuyo punto principal proponía electrones compartidos por dos átomos como medio para pasar de capas externas vacías a capas externas completamente ocupadas. Esta idea era de compartir electrones por dos átomos, es decir, el concepto de enlace covalente. Luego con estas ideas surgió la teoría del octeto. El suizo Alfred Werner (1866-1919) propuso el concepto de valencia auxiliar en adición al concepto de Kekulé y Couper de valencia principal para los metales. Además introdujo el concepto de un átomo central con ligandos. La verdadera naturaleza de la valencia auxiliar fue revelada por el británico Nevil Vincent Sidgwick (1873-1952) que propuso cierto tipo de

enlace covalente en el cuál los electrones compartidos eran proveídos por uno de los átomos, el denominado enlace coordinado.

El alemán Walter Heitler (1904-1981) y el alemán-estadounidense Fritz London (1900-1954) tomaron otro enfoque en 1927, consideraron a un sistema en que se intercambian las posiciones de los electrones e hicieron cálculos asumiendo que los dos sistemas contribuían igualmente a la formación del enlace. Encontraron que la posibilidad de una formación de enlace incrementaba y obtuvieron resultados muy cercanos a los experimentales. Este método fue el primero que explicó cuantitativamente la naturaleza del enlace covalente. Este cálculo se basó en la separación de los movimientos nucleares y electrónicos; y fue durante el mismo año, que Born y Oppenheimer justificaron dicho procedimiento el cual introduce (en realidad impone) en la mecánica cuántica la idea clásica de estructura molecular. A partir de este método surgió el método de enlace de valencia desarrollado por los estadounidenses John Clarke Slater (1900-1978) y Linus Carl Pauling (1901-1994), cuya premisa era que las moléculas pueden ser expresadas por las funciones de onda de los átomos que constituyen la molécula. Estableciendo que cuando dos electrones se comparten por dos núcleos atómicos y los espines de los dos electrones son antiparalelos, se forma un enlace estable. Alrededor del mismo tiempo, Hund, Lenard-Jones, Mulliken y otros desarrollaron un enfoque alternativo con combinaciones lineales de funciones de onda atómicas con diferentes centros atómicos. Milliken inventó el término orbital (Ogilvie, 1990:282)

De esta forma se ve que dos modelos diferentes del enlace químico fueron desarrollados casi simultáneamente después de la formulación de Schrödinger de la teoría cuántica. Estos son conocidos como la teoría de enlace de valencia (VB) y la teoría de orbitales moleculares (MO). Al principio los químicos prefirieron VB e ignoraron MO. Ahora casi que se ha dejado de usar la VB. El contexto de descubrimiento y la influencia de Linus Pauling fueron elementos que dieron la ventaja inicial al VB. La

aceptación casi universal hoy en día de MO está debida a su habilidad para proveer de interpretaciones directas a muchos tipos de experimentos. Los químicos con conocimientos en la mecánica cuántica conocían desde un comienzo que ambas teorías eran aproximaciones serias a la ecuación de Schrödinger correcta de sistemas moleculares. Como ambas teorías difieren sólo en el conjunto de aproximaciones usadas para generar la función de onda, deben de considerarse como dos modelos diferentes y no como dos teorías. Además, debe mencionarse que teorías cuánticas sofisticadas desarrolladas para calcular energías y propiedades moleculares hoy en día, incorporan propiedades de ambas teorías. Lo que tienen en común ambas teorías son los procedimientos para calcular la estructura molecular y propiedades a partir de funciones de onda de prueba, que pueden o no ser eigenfunciones del hamiltoniano correcto. En cierta manera, uno puede decir que ambas teorías son experimentos matemáticos para escoger las funciones apropiadas, guiadas por la teoría cuántica y por intuición química (Vemulapalli, 2008).

B. Nociones básicas del enlace químico

El enlace se especifica como una interacción atractiva entre dos átomos adyacentes. Un enlace se considera que existe entre dos átomos adyacentes que están localizados de tal manera que la energía potencial está en un mínimo y que se debe agregar energía apreciable para que los átomos se separen. Esta energía mide la fuerza de enlace. Los enlaces se forman luego que dos o más átomos compartan electrones, resultado de la atracción electrostática entre los electrones compartidos y los núcleos de los átomos (Sanderson, 1961:382).

Se tiene un enlace covalente cuando hay electrones compartidos localizados entre específicos pares de átomos. Cuando un átomo da ambos electrones y el otro átomo sólo provee de los orbitales vacíos, el enlace se denomina enlace de coordinación. Cierta situación,

denominada de resonancia se usa para describir el enlace no integral de electrones como algo intermedio entre formas definitivas de pares de electrones (Sanderson, 1961:383-4, 386).

Los electrones de enlace están compartidos de forma dispareja debido a que los átomos difieren en su atracción por los electrones, propiedad que se denomina como electronegatividad. Esto produce una carga parcial negativa en el átomo que tiene mayor electronegatividad y una parcial positiva en el átomo que tiene menor, haciendo el enlace polar. Lo que lleva a que se pueden tener iones en los cuales pueden existir atracciones electroestáticas entre cargas opuestas lo que constituiría la fuerza de enlace. Dichos enlaces se denominan iónicos. Se puede considerar que el enlace iónico y el enlace covalente son dos extremos y que la mayoría de enlaces está dentro de ambos extremos (Sanderson, 1961:388-9).

El enlace de Hidrógeno sucede cuando el electrón de un átomo de Hidrógeno es parcialmente removido del mismo lo que permite una atracción electroestática entre el núcleo y otro par de electrones de otro átomo. Todos los enlaces químicos pueden considerarse como un proceso en que átomos se consolidan en agregados cuya energía, como resultado de compartir electrones por varios núcleos, es sustancialmente menor que la suma de energía de los átomos separados (Sanderson, 1961:390-1).

C. Teoría de enlace de valencia

Los inicios de la teoría comenzaron con el surgimiento de la mecánica cuántica a mediados de los años 1920. El 30 de junio de 1927 se publicó el manuscrito de Heitler y London. Se proponía una descripción del par de electrones en un enlace covalente simple y cálculos cuantitativos para la curva potencial del H_2 . En 1932 Rumer extendió estas ideas a sistemas de varios electrones. Pauling, Eyring,

entre otros, continuaron las ideas de Rumer en 1932 y luego Pauling en su famoso libro *La naturaleza del enlace químico* (*Nature of the Chemical Bond*, en inglés) propuso aplicaciones teóricas cualitativas que correspondían cercanamente a ideas de estructura química clásicas. Un ingrediente importante fue la generalización de Slater del modelo de Heitler-London (Klein y Trinajstić, 1990:633-4).

El paso crucial en esta teoría es en la función de onda que se escoge. La función para la molécula de H₂, por ejemplo, sería:

$$\Psi(VB) = 1s_a(1)1s_b(2) + 1s_a(2)1s_b(1)$$

Los símbolos de 1s se refieren al orbital esférico de menor energía del átomo de Hidrógeno, a y b se refieren a los diferentes núcleos y los números se refieren a los electrones. La idea básica detrás de esta selección es que la función de onda para el electrón 1 tendrá cierta amplitud en cada núcleo cuando estén cerca. Lo mismo es cierto para el electrón 2. Por lo tanto, para dos átomos de Hidrógeno, cerca el uno del otro, la función de onda será el producto de funciones de onda atómicas. El primero y segundo término son productos de funciones de igual peso. Heitler y London encontraron que la combinación en fase de ambos productos lleva a la menor energía cuando la distancia entre los átomos disminuye, así que atribuyeron la formación del enlace y a la disminución de energía al intercambio de electrones (Vemulapalli, 2008).

Aspectos conceptuales y semiempíricos son en realidad de relevancia especial en la teoría de VB dado que mucha de su motivación ha sido su relación cercana a ideas químicas clásicas (Klein y Trinajstić, 1990:634).

El modelo más común de VB hasta los últimos años era el modelo original de Pauling y Wheland. Este involucra una interacción de intercambio con un parámetro de intercambio y explícitamente incluye correlación, por lo que no es resoluble por procedimientos ordinarios de SCF. Existen muchas críticas de la teoría; sin embargo, la mayoría están

mal argumentadas y son comparables con debilidades de la otra teoría (MO) también (Klein y Trinajstić, 1990:634 y 636).

El procedimiento que se sigue en esta teoría se ejemplifica con el caso de la molécula H_2 . En este caso se tomaría como función de prueba:

$$\varphi = c_1 1s_a(1)1s_b(2) + c_2 1s_a(2)1s_b(1)$$

Donde la función de onda es una combinación lineal de orbitales atómicos. Entonces la ecuación secular sería:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - WS_{11} & H_{12} - WS_{12} \\ H_{21} - WS_{21} & H_{22} - WS_{22} \end{vmatrix} = 0$$

De donde se identifican:

$$H_{11} = \langle 1s_a(1)1s_b(2) | \hat{H} | 1s_a(1)1s_b(2) \rangle$$

$$H_{22} = \langle 1s_a(2)1s_b(1) | \hat{H} | 1s_a(2)1s_b(1) \rangle$$

Que reciben el nombre de integrales de Coulomb. También:

$$H_{12} = \langle 1s_a(1)1s_b(2) | \hat{H} | 1s_a(2)1s_b(1) \rangle = \langle 1s_a(2)1s_b(1) | \hat{H} | 1s_a(1)1s_b(2) \rangle = H_{21}$$

Que reciben el nombre de integrales de resonancia (o enlace). Por último:

$$S_{11} = \langle 1s_a(1)1s_b(2) | 1s_a(1)1s_b(2) \rangle = S_{22} = 1$$

$$S_{12} = \langle 1s_a(1)1s_b(2) | 1s_a(2)1s_b(1) \rangle = S_{21}$$

Que reciben el nombre de integrales de solapamiento. Entonces la ecuación secular sería:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - W & H_{12} - S_{12}W \\ H_{12} - S_{12}W & H_{11} - W \end{vmatrix} = 0$$

Resolviendo se encuentra que los valores de energía están dados por:

$$W_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$$

$$W_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

Ya con cada valor de energía, se pasaría a encontrar las constantes de la combinación lineal y obtener la aproximación a la función de onda (Levine, 2000:411). Nótese que lo que se siguió fue una combinación lineal de dos formas resonantes a partir de lo cual se encontraron dos valores energéticos, uno mayor que el otro, usando el método de variación lineal.

D. Teoría de orbitales moleculares

El comienzo de la teoría de MO puede ser encontrado en el trabajo de Burrau en el H_2^+ y en el trabajo de Condon en el H_2 . Comenzando con la ecuación de Schrödinger para el ión H_2^+ , Burrau mostró que el electrón está disperso en lo que ahora se denomina orbital molecular y así presentó la descripción del enlace de un electrón (Klein y Trinajstić, 1990:634).

La idea de la teoría de orbitales moleculares se les suele atribuir a Hund y Mulliken, pero hubiera sido una curiosidad de no ser por las contribuciones de Lennard-Jones, Hückel y Coulson. Tanto Hund como Mulliken estaban interesados en la interpretación de los espectros moleculares diatómicos, en lugar de interesarse en calcular energías de enlace o longitudes de enlace. Se dieron cuenta que los espectros sólo podían ser asignados si se asignaban números cuánticos para cada electrón deslocalizado sobre toda la molécula. Fue Lennard-Jones en 1929 que mostró que la función de onda electrónica de una molécula puede ser aproximada por la combinación lineal de orbitales atómicos (en inglés linear combination of atomic orbitals, LCAO). Por lo que el orbital molecular para el electrón de la molécula H_2^+ sería:

$$\varphi(1) = 1s_a(1) + 1s_b(1)$$

Los términos orbital y orbital molecular fueron designados por Mulliken para denotar las funciones de onda que son funciones de un (y sólo un) electrón. De esta forma un orbital molecular es una función de onda para un solo electrón deslocalizado sobre toda la molécula. Por ejemplo, como hay dos electrones en la molécula de H_2 , la función de onda electrónica molecular sería:

$$\Psi(MO) = \varphi(1)\varphi(2)$$

Los primeros intentos de cálculos de energía y de longitud de enlace no dieron resultados tan cercanos a los valores experimentales como era el caso de VB (Vemulapalli, 2008).

El enunciado que el enlace se debe al solapamiento de funciones vecinas es parte de la aproximación de LCAO (si se pudieran obtener orbitales moleculares sin usar LCAO, no surgiría el solapamiento). El solapamiento y la deslocalización no pueden ser considerados como dos efectos separados del esquema LCAO, uno implica al otro (Vemulapalli, 2008).

Entonces, en el tratamiento de la teoría de MO de una molécula diatómica homonuclear se propone que la función de onda por LCAO es:

$$\Psi = c_1 x_A + c_2 x_B$$

Donde Ψ es la función de onda molecular, las x_A y x_B son las funciones de onda atómicas de los núcleos A y B y las c_i son los parámetros variables. El tratamiento que sigue es aplicar el método variacional. Dentro de las cosas que hay que observar es que el número máximo de valores de energía se determinarán por el número de orbitales atómicos, es decir, hay un orbital molecular y una energía para cada orbital atómico usado. Con los orbitales que se obtiene, los electrones se agregan de primero a los orbitales de menor energía y dos electrones apareados pueden ocupar un orbital molecular. Cada electrón contribuye con su energía, que es la energía del orbital que ocupa. La energía total del sistema es la suma de energías de todos los electrones (Cooper *et al*, 1971:247-9).

Por ejemplo, en el caso del sistema H_2^+ se tomaría como función de prueba:

$$\varphi = c_a 1s_a + c_b 1s_b$$

Donde la función de onda es una combinación lineal de orbitales atómicos. Entonces la ecuación secular sería:

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - WS_{aa} & H_{ab} - WS_{ab} \\ H_{ba} - WS_{ba} & H_{bb} - WS_{bb} \end{vmatrix} = 0$$

De donde se identifican:

$$H_{aa} = \langle 1s_a | \hat{H} | 1s_a \rangle = \langle 1s_b | \hat{H} | 1s_b \rangle = H_{bb}$$

$$H_{ab} = \langle 1s_a | \hat{H} | 1s_b \rangle = H_{ba}$$

$$S_{aa} = \langle 1s_a | 1s_a \rangle = S_{bb} = 1$$

$$S_{ab} = \langle 1s_a | 1s_b \rangle = S_{ba}$$

Es decir, la ecuación secular sería:

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - W & H_{ab} - S_{ab}W \\ H_{ab} - S_{ab}W & H_{aa} - W \end{vmatrix} = 0$$

Resolviendo se encuentra que:

$$H_{aa} - W = \pm(H_{ab} - S_{ab}W)$$

$$W_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}}$$

$$W_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}}$$

Para el valor menor de energía, se encuentra que el valor del potencial mínimo se da para 2.00 bohrs (Levine, 2000:383). Con los valores de energía se hace lo mismo que con la teoría de enlace de valencia con lo que se obtienen dos eigenfunciones, una de enlace y una de antienlace. Para mejorar el cálculo se pueden agregar más orbitales atómicos del mismo átomo, lo cual se denomina hibridación.

Un ejemplo de una aplicación química semiempírica de la teoría de MO está en el tratamiento de Hückel de los electrones pi en hidrocarburos conjugados. Con el desarrollo algebraico independiente de Roothaan y Hall en el esquema computacional de campo autoconsistente (SCF), cálculos de MO pueden ser realizados extensivamente sin mayor complicación. Luego de ir más allá de aproximaciones simples de MO la teoría encuentra serias dificultades, dado que ahora se acepta generalmente que para poder describir la correlación electrónica, que es crucial en muchas aplicaciones químicas, una gran cantidad de interacción de configuración debe de ser admitida, como se hace en la teoría enlace de valencia (Klein y Trinajstić, 1990:634).

E. Comparación entre ambas teorías

Después del anuncio de la ecuación de Schrödinger para los movimientos electrónicos, se propusieron y utilizaron tres métodos

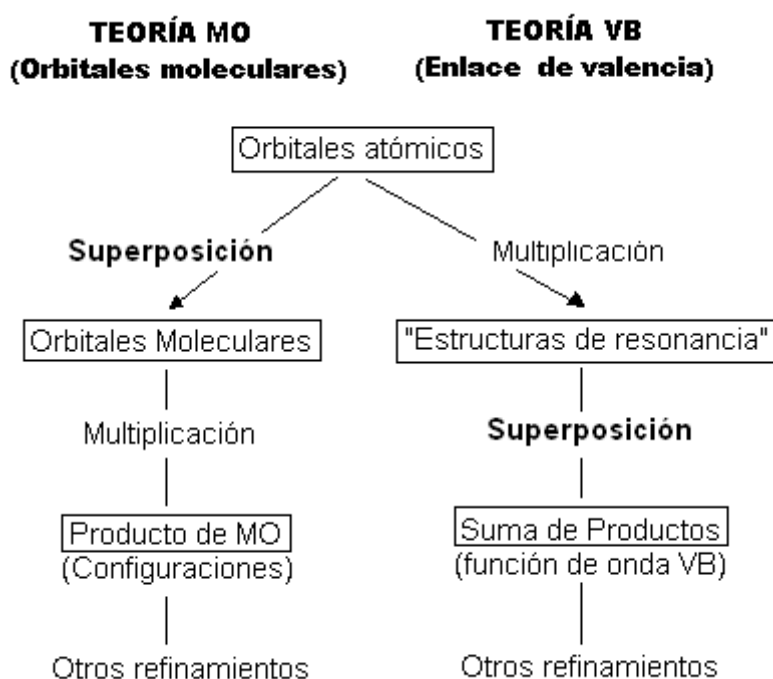
aproximados para formular las soluciones de esta ecuación aplicada a problemas moleculares: 1) la técnica de electrones de valencia de Heitler, London, Slater y Pauling; 2) la técnica de orbitales moleculares de Hund, Bloch, Mulliken, Lennard-Jones y Hückel; y 3) la técnica de campo cristalino de Bethe, Kramers y Van Vleck. Éste último demostró en 1935 que si llevaban a cabo completamente, estas técnicas eran absolutamente equivalentes. La teoría de enlace de valencia es una mejor y superior descripción de los estados de menor energía electrónica, pero se vuelve demasiado compleja para la descripción de estados excitados. El caso de la teoría de orbitales moleculares sufren de lo opuesto, ofrecen una descripción adecuada a los estados electrónicos excitados, pero para los estados de menor energía de la mayoría de moléculas no (Liehr, 1962:135).

Si la ecuación de Schrödinger se resuelve analíticamente (ver capítulo VI) como fue realizado por Burrau para el caso de la molécula de Hidrógeno iónica de un solo electrón, se obtienen funciones que rodean ambos núcleos. Estos serían los orbitales moleculares verdaderos, soluciones a la ecuación de Schrödinger para moléculas diatómicas. Sin embargo, esto no es más práctico que resolver la ecuación de Schrödinger para átomos multielectrónicos. El método de LCAO da un orbital molecular que aproxima las soluciones verdaderas de la ecuación de Schrödinger. Además, la investigación de Burrau mostró que los orbitales están deslocalizados sobre toda la molécula. Estos son los orbitales moleculares sin una aproximación más que la de la separación de Born-Oppenheimer. Es decir, deslocalización y no resonancia lleva al enlace, resonancia siendo lo que establecería la teoría de enlace de valencia. Esto establecería que la teoría de orbitales moleculares parecería estar más cercana a la solución real (Vemulapalli, 2008).

Para considerar el contraste entre ambas teorías, se puede examinar el enlace teórico en la molécula hipotética H_3 . En la teoría de orbitales moleculares la función de onda para un solo electrón (orbital) se

obtiene al sumar las funciones atómicas. De esta forma se partiría con tres orbitales moleculares obtenidos por la adición de tres orbitales atómicos con diferente peso. En la teoría de enlace de valencia, se comenzaría con el producto de orbitales atómicos. Para esta molécula, un bajo nivel de la teoría comenzaría con tres funciones, cada una producto de un par de orbitales. Entonces, ignorando ciertos detalles, se puede decir que la función de MO es un producto de sumas mientras que la función de VB es una suma de productos (Vemulapalli, 2008).

Figura No.1 Comparación de las estrategias seguidas por las teorías del enlace químico.



(Vemulapalli, 2008).

Como se ilustra en la Figura No.1, la superposición ocurre en el primer paso de la teoría de orbitales moleculares. En la teoría de enlace de valencia la superposición surge luego. De esta forma efectos cuánticos, que no surgen sino hasta después en la teoría de VB, inmediatamente son aparentes en la teoría de MO. Incluso con MO contruidos simples, por consideraciones de simetría, pueden demostrar la naturaleza cuántica del enlace (por ejemplo, la explicación del paramagnetismo del oxígeno). Esto es lo que ha dado la popularidad a la

teoría dado que en un nivel muy elemental se pueden dar conexiones con experimentos. La teoría de MO ha tenido una ventaja sobre su rival cuando trata los estados excitados, dado que las transiciones espectroscópicas son entre orbitales deslocalizados. Además, modelos simples de MO han sido herramientas poderosas para entender espectroscopía, reactividad, transferencia de energía, agregados moleculares y muchas otras áreas de interés químico (Vemulapalli, 2008).

Por último, en su forma simple la función de orbitales moleculares subestima la correlación electrónica, al decir que las estructuras en que ambos electrones están en el mismo átomo tienen la misma probabilidad que las estructuras con electrones en cada átomo. La función de enlace de valencia sobreestima la correlación electrónica, al decir que no hay contribución de las estructuras de ambos electrones en un átomo. En la teoría de orbitales moleculares, la correlación electrónica puede ser introducida por interacción de configuración. En el método de enlace de valencia la correlación electrónica puede ser reducida al introducir resonancia iónica-covalente. Por ejemplo, al considerar el H_2 , se ve que un tratamiento de enlace de valencia con inclusión de términos iónicos es lo mismo que un tratamiento de orbitales moleculares con interacción de configuraciones (Levine, 2000:415).

El método de orbitales moleculares pone los electrones en orbitales moleculares ortogonales, mientras que el de enlace de valencia pone los electrones en orbitales atómicos no ortogonales, lo que produce que los cálculos de éste último requieran más recursos computacionales (Levine, 611).

De esta forma se puede pensar que las dos teorías, MO y VB, juegan papeles complementarios. Se pueden ver como un análogo a las representaciones complementarias de coordenadas y momentum de la mecánica cuántica. Ambas representaciones son últimamente correctas

en el sentido cuantitativo. Las ventajas de una representación sobre la otra se muestra de la siguiente manera: en la manera que emergen conceptos que simplifiquen, en la convergencia rápida hacia la realidad química experimental, y en la facilidad de implementación computacional (Klein y Trinajstić, 1990:636).

F. Estabilidad del enlace químico

La naturaleza ilusa del enlace covalente como una explicación electrostática fue enunciada en un análisis completo por Ruedenberg en 1962, que notó que la disminución de la energía potencial que se refiere al teorema viral refleja una contracción de la densidad electrónica hacia el núcleo en lugar de una concentración en el punto medio de enlace. También notó que la contracción orbital seguida a una separación infinita permitía ver que la estabilización en la formación del enlace se debe a una disminución de la energía cinética relacionada con la deslocalización del movimiento electrónico. Este enfoque de que el enlace covalente es debido a una estabilización inducida por la deslocalización del movimiento electrónico no contradice el teorema viral ni el teorema de Hellmann-Feynman, sino que reordena los conceptos y asignan un nuevo significado y una menor importancia a dichos teoremas. La disminución de la energía potencial se debe a las regiones alrededor del núcleo y el arreglo de la densidad electrónica cuando se forma la molécula tiene que ver más con energía cinética, efectos de interferencia y estructura nodal, en lugar de por una disminución en la energía potencial en el punto medio de enlace. El concepto de deslocalización es más importante que los teoremas electrostáticos. Así, el enlace iónico se puede ver como un resultado de transferencia electrónica a nuevos orbitales atómicos localizados seguidos por una atracción de Coulomb entre los centros atómicos cargados, que mantienen a la molécula junta. El enlace covalente normal se forma por la deslocalización del movimiento de uno o más pares de electrones alrededor de los centros atómicos (Nordholm, 1988:584).

El análisis de Ruedenberg se basa en la densidad electrónica. En un momento se pregunta cuál es la contribución al enlace de dicha densidad electrónica de la molécula. Para ello construye un estado de no enlace según un enfoque LCAO-MO y lo sustrae de la densidad electrónica para obtener una imagen física de la naturaleza del enlace químico. Del estado de no enlace se observa que hay menor densidad electrónica en la región internuclear, además que la distribución de los contornos confirma que el estado de no enlace tiene un carácter más atómico. Luego construye una expresión para analizar el comportamiento de la energía de enlace en función de la distancia internuclear, siendo simplemente la diferencia entre la energía de la molécula y la energía del átomo de Hidrógeno y del protón. Con esto obtiene un término energético que muestra qué es la causa de la formación de un enlace estable. Este término se puede separar en componentes en su parte cinética y potencial lo que muestra que el término cinético es el responsable del mínimo de energía en la molécula de Hidrógeno iónica; al estudiar la densidad electrónica se ve que hay cierta acumulación de carga en la región internuclear. Sin embargo la formación del enlace químico por una transferencia de carga a la región internuclear, es decir que se comparten electrones, está guiada por una disminución de la energía cinética. Así, la formación del enlace covalente se puede interpretar en términos de dos fenómenos: una deslocalización de carga y contracción orbital. Bajo la aproximación LCAO-MO se ve que la interferencia constructiva debida al solapamiento de orbitales atómicos transfiere carga de la región de no enlace que rodean a los núcleos a la región internuclear. Esta deslocalización de la densidad electrónica disminuye la energía cinética en lugar de incrementar la energía potencial. La reducción de la densidad electrónica en los centros nucleares permite a los orbitales atómicos a contraerse lo que causa una gran disminución de energía potencial y un incremento ligeramente grande de la energía cinética. En general el cambio de energía cinética es positivo y el cambio de energía potencial es negativo (Rioux, 1997:3, 5, 6-7, 9-10).

El estudio del enlace del H_2^+ muestra que la deslocalización del electrón entre los núcleos es el mecanismo clave. La estabilización debida a la deslocalización aparece como una disminución de la energía cinética para una base de funciones mínima de AO con un exponente fijo o como una disminución de la energía potencial de acuerdo con el teorema viral, si se optimiza la base de funciones mínima con respecto al exponente en todas las geometrías. De esta forma la energía cinética debe ser menor que la de los átomos separados para asegurar que la energía total de interacción sea negativa (atractiva). Entonces la formación de enlace se da por la competencia entre deslocalización y contracción orbital. Inicialmente los átomos se acercan entre ellos, lo que disminuye la energía cinética por la deslocalización. La contracción orbital surge mucho después cuando la molécula está cercana a su configuración de equilibrio (Bacskay y Reimers, 1997:1498).

En un átomo más complicado como el H_2 se obtiene que si se mantienen fijos los exponentes de las AO entonces se da una disminución en la energía cinética como responsable de la formación de enlace. Optimización del exponente orbital en cada distancia muestra una contracción orbital, lo que lleva a un incremento neto de la energía cinética y una disminución de la energía potencial. En resumen, el uso de orbitales atómicos localizados, como por ejemplo el producto Hartree de funciones de onda, fallan en representar el mecanismo de formación de enlace covalente, porque no hay deslocalización. Ésta se puede introducir al volver simétrico el producto de Hartree, lo que da el modelo VB. Este modelo exagera la correlación electrónica, pero da una buena descripción del enlace. Con lo que se obtiene que la deslocalización es el mecanismo clave del enlace covalente (Bacskay y Reimers, 1997:1502).

G. Cuestiones o aspectos filosóficos

La estructura molecular significa un arreglo casi rígido de los núcleos atómicos (rodeados de sus electrones) en el espacio tridimensional. Los atributos geométricos de las moléculas son las longitudes de enlace (distancias entre los núcleos o centros atómicos que se consideran que están unidos por un enlace químico) y los ángulos entre ellos (Ogilvie, 1990:283).

Dentro de las cuestiones que se han estado estudiando en la filosofía de la química está el compromiso al realismo, que muchos consideran ser parte de la química, pero que ha recibido un serio reto en la forma de la controversia de la estructura molecular. Woolley y otros autores sugieren que el concepto de estructura molecular, que es central a la química moderna, es nada más que una metáfora que no tiene realidad objetiva en el nivel mecánico cuántico. La base de este reclamo reside en el hecho que el Hamiltoniano usado en cálculos de mecánica cuántica para moléculas como C_3H_4 sólo contiene términos que describen interacciones entre protones y electrones del sistema. Woolley clama que la estructura de la molécula (o las posiciones relativas de los núcleos) es introducida de forma más o menos artificial en los cálculos al realizar la aproximación de Born-Oppenheimer. Woolley y otros han dicho que una descripción puramente mecánico-cuántica que involucre el hamiltoniano molecular “crudo” sin el uso de la aproximación de Born-Oppenheimer no requiere la atribución de ninguna estructura a las moléculas. Como lo ha considerado Woolley, en muchos casos, cálculos que no involucran la aproximación de Born-Oppenheimer dan mejores y más precisas predicciones que esas que siguen el procedimiento convencional, que hacen uso de la aproximación. La mayoría de químicos reaccionan con completa incredulidad a esta visión de que la estructura no es más que una metáfora, indicando la gran cantidad de evidencia que hay de la estructura que viene de estudios espectroscópicos y otros estructurales. Sugieren que si un análisis profundo mecánico cuántico revela que la

estructura molecular no es más que un artefacto, entonces la falla está en la mecánica cuántica de hoy en día y no con la noción química profundamente establecida de estructura. Interesantemente, un filósofo de la ciencia ha tomado el lado de la visión química tradicional en mantener la realidad de la estructura molecular. Ramsey argumentó que un análisis cuidadoso del trabajo de Woolley y otros autores revela que ellos están mal interpretando lo que significa tener una visión realista acerca de entidades científicas. Sin embargo, parece ser que este debate está lejos de ser resuelto (Scerri, 2000:1-2).

Una vista de niveles autónomos de ciencia, que está ganando prominencia en la filosofía de la ciencia, implicaría que la química puede hacer uso de la física fundamental al prestar términos como orbitales y configuraciones pero no requerir que sigan estrictamente las leyes físicas, al punto de negar la existencia de orbitales atómicos en química. Mientras la química se siga volviendo sofisticada, hay necesidad de hacer análisis filosóficos de todos los aspectos del tema. La filosofía comienza al reconocer la diferencia entre apariencia y realidad (Scerri, 2000:3).

Los químicos teóricos han tenido la necesidad de hacer contacto con la idea clásica de estructura molecular debido a que tal idea es dogma central de la ciencia molecular. Es inescapable que se usen, y probablemente siempre se van a usar, grupos de conceptos inequivalentes e irreducibles que comparten una etiqueta en común, como “átomo”, “estructura molecular”, “solvatación”, etc. (Weininger, 1984:941-2). La estructura molecular, siendo un concepto clásico, es ajena a la mecánica cuántica. Por lo tanto, buscar una explicación mecánico-cuántica a la estructura molecular es lógicamente inconsistente (Ogilvie, 1990:286)

En la actualidad se pueden distinguir entre tres categorías de químicos ante la problemática de si la estructura molecular debería y puede ser derivada de la mecánica cuántica. La primer categoría incluye

a aquellos que creen que la mecánica cuántica puede dar cuenta exitosamente del comportamiento molecular clásico, aunque estén en desacuerdo de cuál formalismo es más efectivo. Por ejemplo el trabajo de R.F.W. Bader (del cual se hablará más adelante) dentro de la cuál llega a la conclusión de que una molécula tiene una estructura definida a pesar de sus interacciones con el ambiente, en lugar de resultar esa estructura de las interacciones. La segunda categoría junta a los químicos que niegan que la estructura molecular pueda o será, en principio, derivada de la mecánica cuántica. Entre ellos están R.G. Woolley y Hans Primas. La conclusión de Primas es que las estructuras fundamentales de teorías químicas clásicas y de la mecánica cuántica estándar prohíben lógicamente que una se derive de la otra. La tercera posición establece que la incompatibilidad entre descripciones clásicas y cuánticas se debe a una falla fundamental en la mecánica cuántica (Weininger, 1984:942-3).

El éxito de la teoría estructural en cubrir observaciones químicas no implica que la hipótesis de estructura molecular sea una verdadera representación de la naturaleza de las sustancias químicas tal como son en realidad. La estructura molecular es un concepto para resolver problemas químicos, no un objeto de creencia. Lo que es importante de la hipótesis de estructura molecular es que da una representación de fenómenos químicos que ha permitido a los químicos entender ciertas relaciones nuevas y significantes de datos experimentales obtenidos en laboratorios. Una molécula debe ser considerada como una colección cerrada de un número de electrones y núcleos específicos interactuando a través de fuerzas electrostáticas. El hamiltoniano molecular completo sin espín y no relativista describe las interacciones de un conjunto de electrones y núcleos. No describe a una especie molecular en particular. Si queremos representar las propiedades químicas de sustancias usando la teoría cuántica, debe encontrarse un significado a conceptos clásicos como “átomo”, “enlace”, “molécula” y “forma” para que se queden (Woolley, 1985:1083).

Los modelos, incluyendo el concepto de orbitales y derivados, van a continuar teniendo roles importantes en la química y en la educación química porque proveen de un esquema útil a partir del cual organizar patrones que se observan en datos experimentales. Se puede establecer que las cosas reales en la química son los datos experimentales y las moléculas, átomos y sustancias que pueden ser sujetas a escrutinio. Todas las cantidades derivadas de nuestros datos a través de la aplicación de modelos, teorías y las ecuaciones asociadas no son reales. Aplicado a las teorías de enlace, esto significa que orbitales, hibridización, configuraciones electrónicas, entre otros, no son reales. Los modelos, ecuaciones y teorías son construcciones de nuestra imaginación diseñados para ayudarnos en la organización sistemática de los patrones que aparecen en nuestros datos. Las cantidades que extraemos de la aplicación de un modelo a nuestros datos son solamente como parámetros de ajuste. El valor de un modelo o teoría en particular se juzga solamente por que tan precisa, confiable y compacta puede ser usada para organizar los datos conocidos, y si estos parámetros obtenidos pueden ser usados para realizar predicciones razonablemente precisas de materiales que no han sido sujetos a experimento. Los orbitales podrán quedarse por mucho tiempo hasta que sean reemplazados por un objeto que permita ajustar eficientemente los datos experimentales de la espectroscopía electrónica y las formas moleculares (Simons, 1991:131).

IV. QUÍMICA COMPUTACIONAL

«The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.»

- Paul A. M. Dirac (1929) *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **123**, 714.

A. Introducción

En años recientes se ha visto un gran aumento en el uso de la química computacional debido al desarrollo de programas que facilitan su uso al tener interfaces gráficas amistosas para el usuario, de tal manera que es fácil hacer química computacional porque los cálculos se pueden realizar sin necesidad de conocer los principios en que se basan. Así, los métodos se vuelven unas “cajas negras”, dado que los usuarios creen que sólo con dibujar una molécula, se puede calcular propiedades de la misma y el resultado es válido (Cuevas y Cortés, 2003:11).

El término química computacional se utiliza usualmente cuando un método matemático es suficientemente desarrollado que puede ser automatizado e implementado en una computadora. Hay que tener en cuenta que esto no significa que se obtengan resultados exactos o válidos, lo cuál dependerá del método y del sistema estudiado (Young, 2001).

La química computacional se puede definir según Cuevas y Cortés (2003:15) como «la disciplina que comprende todos aquellos aspectos de la investigación en química que se benefician de la aplicación de las computadoras».

La química computacional ha sido usada en un número diferente de maneras. Una forma particularmente importante es en modelar un

sistema molecular antes de ser sintetizado en el laboratorio. Aunque los modelos computacionales podrían no ser perfectos, usualmente son muy buenos como para establecer que el 90% de los compuestos posibles no son apropiados para el uso que se les intentaba usar, lo cuál, tomando en cuenta que experimentalmente podría tardarse meses la síntesis de los mismos y del costo involucrado, es una información muy útil y práctica. Otro uso es tener más información de algún sistema como ciertas propiedades de una molécula que pueden ser obtenidas fácilmente por métodos computacionales, pero no experimentalmente (Young, 2001).

La química computacional hace uso del concepto de química teórica modelo o modelo químico, introducido por Pople, refiriéndose a la implementación de los modelos teóricos al cómputo. Básicamente éste se caracteriza por tener un procedimiento teórico y un conjunto de base, donde lo importante del modelo químico es que pueda dar resultados de sistemas conocidos y a partir de lo cual se pueda predecir propiedades de otros sistemas no necesariamente conocidos (Cuevas y Cortés, 2003:24).

Se suelen distinguir entre diferentes esquemas computacionales, aquellos que no se basa en valores experimentales más que en constantes fundamentales se denominan *ab initio*. Otros algoritmos que poseen ciertos atajos a los cálculos *ab initio* son denominados *semi-empíricos*. Otro método es el denominado *mecánica molecular* que no utiliza ninguna fórmula de mecánica cuántica, sino que intenta predecir propiedades moleculares a partir de datos externos, tanto experimentales como teóricos. También existe la teoría DFT (Popelier, 2000).

B. Ab initio

Los tratamientos *ab initio* se basan en el método de Hartree-Fock que sigue una serie de pasos para poder resolver la ecuación de Schrödinger. De primero se escoge la aproximación de Born-

Oppenheimer. Luego se reemplaza la función de onda de N-electrones por un producto de N funciones de onda de un electrón (denominados espín-orbitales). A este producto se le llama producto Hartree, que significa que la repulsión electrónica se incluye sólo en una manera promedio. Dado que la función de onda correcta para electrones es antisimétrica, se hace una combinación lineal para hacer los electrones indistinguibles para que la función de onda obedezca el principio de exclusión de Pauli y las ecuaciones Hartree se vuelven ecuaciones Hartree-Fock (HF). Dado que las ecuaciones Hartree-Fock son ecuaciones diferenciales complicadas que contienen integrales, se expanden las soluciones de estas ecuaciones como combinaciones lineales de funciones de base. Con esto se obtiene ecuaciones matriciales denominadas ecuaciones Roothaan-Hall que se resuelven variacionalmente. Todo esto sirve para resolver la ecuación de Schrödinger para un átomo, pero para una molécula se tiene que introducir el concepto de orbitales moleculares (MO) que se basa en pensar los orbitales como centrados en cada núcleo de una molécula lo que lleva a que los MO son expresados como una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO, lineal combination of atomic orbitals), cada uno de los cuales se expresa en términos de funciones de base (Popelier, 2000).

Este esquema, denominado esquema Hartree-Fock es muy exitoso en predecir propiedades de sistemas. A partir de la década de 1980 surgieron otros métodos post-Hartree-Fock para trabajar con la correlación electrónica, dentro de los que se incluyen teoría de perturbación de varios cuerpos (por ejemplo Møller-Plesset), interacción de configuración (por ejemplo, DCI, SDTCI), teoría de pares y pares acoplados (por ejemplo, CCSD). Otra alternativa se encontró en la teoría de funcionales de densidad (DFT, density functional theory) que se basa en la idea que la energía de un sistema electrónico puede ser expresada en términos de su densidad electrónica (Popelier, 2000).

Un cálculo variacional riguroso en un sistema involucra los siguientes pasos: Escribir el operador hamiltoniano \hat{H} para el sistema. Seleccionar una forma funcional matemática ψ como función de onda prueba. Minimizar

$$\bar{E} = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Con respecto a variaciones en los parámetros. Existen métodos semiempíricos que combinan formas teóricas con parámetros ajustados de data experimental. El término *ab initio* (“desde el comienzo”) es usado para describir los cálculos donde los pasos listados arriba son realizados explícitamente (Lowe, 1978:309).

Para realizar cálculos *ab initio* existe una gran cantidad de programas. Por ejemplo está el programa Gaussian que es el que se utilizará en esta investigación, siendo además el más popular. También está GAMESS, Q-Chem, Jaguar, Molpro, CADPAC, SPARTAN, HyperChem, ACES II y Turbomole. Cada uno difiere en los algoritmos y procedimientos posibles, además de tener diferentes interfaces gráficas (Levine, 2000:550-1).

C. Método de Hartree-Fock

Este método se basa en ciertas ecuaciones de Hartree-Fock (HF), que se obtienen al sustituir un determinante de Slater en la ecuación de Schrödinger, seguida por algunas transformaciones algebraicas. El determinante de Slater es:

$$\psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \cdots & \psi_{N/2}(1)\alpha(1) & \psi_{N/2}(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \cdots & \psi_{N/2}(2)\alpha(2) & \psi_{N/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(N)\alpha(N) & \psi_1(N)\beta(N) & \cdots & \psi_{N/2}(N)\alpha(N) & \psi_{N/2}(N)\beta(N) \end{vmatrix}$$

Donde cada entrada es el producto de orbitales moleculares (de un electrón) y funciones espín.

Estas ecuaciones de HF pueden ser vistas como una alternativa a la de Schrödinger donde el hamiltoniano exacto es sustituido por el operado de Fock:

$$\hat{F}\Psi = E\Psi$$

La idea resulta en que en lugar de considerar que los electrones interaccionan uno a uno mediante un potencial coulombico como lo hace el hamiltoniano, éstos mantienen una interacción promedio con todos los electrones del sistema. Lo anterior se logra al sustituir el operador coulombico por uno que describe el promedio de la interacción, de tal manera que las ecuaciones HF parecen ser un conjunto de ecuaciones independientes para cada electrón. El hamiltoniano y la función de onda verdaderos involucran las coordenadas de todos los electrones, mientras que el operado Hartree-Fock, operador de un electrón, involucra las coordenadas de un solo electrón.

La función de onda de Hartree-Fock se describe como un producto antisimétrico (como un determinante de Slater) de espín-orbitales φ_i y el método de HF consiste en buscar los orbitales φ_i que minimizan la energía del sistema según la ecuación:

$$\hat{F}(1)\varphi_i(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1)$$

Donde ε_i es la energía del orbital y \hat{F} es el operador Fock, que se define como:

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^{N/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)]$$

Este operador consiste en tres términos (para moléculas de capa cerrada), el primero es:

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}}$$

La suma de la energía cinética para un electrón más la energía potencial de la atracción entre el electrón 1 y los núcleos. Los términos restantes son el operador coulombico J_j y el operador de intercambio K_j :

$$\hat{J}_j(1)f(1) = f(1) \int \frac{|\varphi_j(2)|^2}{r_{12}} dv_2$$

El operador $J_j(1)$ expresa la energía potencial entre el electrón 1 y un electrón dentro de la densidad electrónica $|\varphi_j|^2$.

$$\hat{K}_j(1)f(1) = \varphi_j(1) \int \frac{\varphi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dv_2$$

En ambos casos f es una función arbitraria. Este operador no tiene una interpretación simple pero se origina en el requerimiento de que la función de onda debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de electrones. El operador F es peculiar, ya que depende de funciones propias que no son conocidas inicialmente, por lo que las ecuaciones de Hartree-Fock deben ser resueltas en procesos iterativos.

Entonces se obtiene la siguiente expresión de la energía:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} [2J_{ij} - K_{ij}] + V_{NN}$$

Donde se toma el 2 porque hay dos electrones por cada orbital molecular.

La clave que hizo factible el cálculo de los orbitales moleculares, propuesta por Roothaan en 1951, es la expansión de orbitales φ_i como una combinación lineal de un conjunto de funciones de base X_s de un electrón:

$$\varphi_i = \sum_{s=1}^b C_{si} X_s$$

Siguiendo un procedimiento similar al método variacional se llegan a las ecuaciones de Roothaan:

$$\sum_{s=1}^b [C_{si}(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs})] = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b$$

Donde

$$F_{rs} = \langle X_r | \hat{F} | X_s \rangle$$

Y

$$S_{rs} = \langle X_r | X_s \rangle$$

Estas ecuaciones forman un conjunto de b ecuaciones simultáneas con b incógnitas C_{si} , donde $s = 1, 2, \dots, b$ que describen los orbitales moleculares φ_i , en la que para obtener una solución no trivial debe cumplirse que el determinante sea cero.

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0$$

Esto significa tener una ecuación secular cuyas raíces proporcionan las energías de los orbitales ε_i . Las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan deben ser resueltas en un proceso iterativo. Este procedimiento es conocido con el nombre de “método de campo autocoherente” o “autoconsistente” (self-consistent field, SCF). Lo que se busca en este proceso es obtener un valor para las incógnitas C_{si} que difiera del anterior por poco, dentro de cierto límite establecido, que se denomina parámetro de convergencia (Levine, 2000:426-9).

Entonces el procedimiento que se sigue es comenzar con un conjunto de orbitales inicial:

$$\varphi_i = \sum_{s=1}^b C_{si} X_s$$

Los cuales son usados para calcular el operador de Fock:

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^{N/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)]$$

Con los que se pueden calcular las siguientes expresiones:

$$F_{rs} = \langle X_r | \hat{F} | X_s \rangle$$

$$S_{rs} = \langle X_r | X_s \rangle$$

Y determinar la siguiente ecuación secular:

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0$$

Obteniendo un conjunto de valores para los C_{si} :

$$\sum_{s=1}^b [(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) C_{si}] = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b$$

Este conjunto se utiliza para conseguir un nuevo conjunto de orbitales. Así se continúa el procedimiento hasta que la diferencia entre dos iteraciones consecutivas sea menor que cierto límite establecido

denominado parámetro de convergencia. También se puede considerar el caso de sistemas de capa abierta, que se refiere a cuando los electrones no están completamente asignados por pares a los orbitales, por lo que las ecuaciones de Roothaan necesitan modificaciones, como puede ser con sistemas como radicales libres en estado doblete o birradicales en estado triplete. En este caso, lo que se hace es usar el método de espín no restringido (UHF) que consiste en asignar diferentes orbitales a los electrones (Cuevas y Cortés, 2003:51-58).

El método Hartree-Fock como se ve, toma en cuenta las interacciones entre los electrones en forma promedio. En realidad se deberían de considerar las interacciones instantáneas entre los electrones, esto es porque los electrones se repelen entre sí así que tienden a mantenerse alejados unos a otros. Por ejemplo, si un electrón se acerca al núcleo en un instante, es energéticamente más favorable para el otro electrón estar lejos del núcleo en ese mismo instante, por lo que los movimientos electrónicos están correlacionados unos a otros, fenómeno que se denomina correlación electrónica. Cuando se considera la correlación electrónica dentro del cálculo es cuando se habla de métodos postHartree-Fock.

D. Método de perturbaciones (MP2)

Este método está basado en la teoría de perturbaciones y es muy utilizado para el cálculo de la energía de correlación. Como se esperaría, se divide el hamiltoniano en dos, un hamiltoniano en orden cero más una perturbación:

$$H = H_0 + \lambda V$$

Donde H_0 es un hamiltoniano de referencia para el cual se obtiene la energía y la función de onda usando el método Hartree-Fock.

$$H_0 \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(0)}$$

$$E^{(0)} = \langle \Psi^{(0)} | H_0 | \Psi^{(0)} \rangle$$

Entonces la teoría de perturbaciones nos dice que se pueden expresar la energía y la función de onda exacta como una serie de potencias del parámetro λ , tomando como punto de partida los valores Hartree-Fock. En este caso se considera al resto de la serie como la perturbación.

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \lambda^3\Psi^{(3)} + \dots$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots$$

Lo cual nos lleva a obtener la energía total y la energía de correlación de la siguiente manera:

$$E^{(0)} = \langle \Psi^{(0)} | H_0 | \Psi^{(0)} \rangle$$

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle$$

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(1)} \rangle$$

$$E^{(3)} = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(2)} \rangle$$

El método recibe el nombre de teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MPPT) cuando el operador H_0 es el de Fock, siendo el método más utilizado. Si el MPPT es una serie de potencias de segundo orden se le llama MP2 y se utiliza generalmente para la optimización de geometría. Si es de orden cuatro la serie de potencias entonces es MP4 el método y así sucesivamente (Cuevas y Cortés, 2003:97-8).

E. Método de interacción de configuraciones (CI)

Este método se basa en la combinación lineal de varios determinantes de Slater con sus respectivos coeficientes variables debido a que en general se necesita un número infinito de determinantes de Slater para poder expresar la función de onda exacta del sistema. En este caso, si se considera la función de onda que proviene de la combinación lineal de todas las posibles configuraciones electrónicas, se habla entonces del método de interacción de configuraciones completo (en inglés full CI). Este es el tratamiento más completo posible para la estructura electrónica de un sistema utilizando un conjunto de funciones de base dado (McQuarrie y Simon, 1997:411-424).

En este caso se optimizan los coeficientes de la combinación lineal usando el método variacional. La interacción de configuraciones sólo se puede realizar en moléculas pequeñas con un conjunto de bases modestas. O lo que se puede hacer es truncar la expansión de las configuraciones para sistemas grandes o con bases más grandes permitiendo sólo ciertas excitaciones. La forma más común de hacer esto es permitir solamente las excitaciones simples y dobles, lo que se conoce como interacción de configuraciones simples y dobles (en inglés CISD). Una dificultad que se presenta cuando no se consideran todas las posibles configuraciones es la que se conoce como problema de consistencia de tamaño (en inglés, self consistency problem). Existen varias maneras de resolver este problema, no obstante la más usada para calcular la estructura electrónica es el método CI cuadrático: QCISD (Cuevas y Cortés, 2003:94-6).

F. Teoría de funcionales de la densidad (DFT)

Este método se basa en un teorema probado por Hohenberg y Kohn en 1964 en el que establecieron que para moléculas con estados fundamentales no degenerados, la energía del estado fundamental, la función de onda y las demás propiedades electrónicas son determinadas únicamente por la densidad electrónica de ese estado $\rho_0(x, y, z)$, por lo que se puede decir que la energía del estado basal E_0 es funcional (función de una función) de la densidad electrónica. Entonces se propuso un método para encontrar la densidad por Kohn y Sham, y a partir de ella la energía en 1965. Éste consiste en considerar unos orbitales de Kohn-Sham θ_i^{KS} que son los orbitales para el sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes, el cual no tiene un significado físico. Estos orbitales se obtienen siguiendo el teorema de Hohenberg y Kohn que propone que se puede encontrar la energía del estado basal variacionalmente:

$$E_0 = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1,\alpha}} dr_1 - \frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho]$$

Donde

$$E_{XC}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$$

Que es el funcional de energía de intercambio y correlación. Éste contiene los términos de energía de correlación cinética, la energía de intercambio (que se origina en el requerimiento de antisimetría) y la energía de correlación coulombica.

De esta forma es posible determinar E_0 a partir de la densidad, siempre y cuando se puedan encontrar los orbitales de Kohn-Sham y se conozca el funcional E_{XC} , aunque en realidad el funcional no se conocer, pero se han desarrollado varios métodos para encontrar aproximaciones a este funcional.

De esta forma se tienen algunos funcionales como los funcionales de intercambio corregidos por los gradientes, siendo los más comunes el de Perdew y Wang de 1986, designado como PW86; el de Becke de 1988, denominado B88, y el de Perdew y Wang de 1991 (PW91), cada uno de los cuales tiene una expresión matemática particular. Los funcionales de correlación corregidos más utilizados son los de Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew de 1986 (P86), Perdew-Wang 1991 (PW91) y Becke (B96). Además, un funcional de intercambio puede ser combinado con un funcional de correlación, por ejemplo, el BLYP que quiere decir que se utiliza el funcional de intercambio Becke 1988 y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr. Otros funcionales ampliamente usados son los funcionales híbridos de intercambio y correlación, los cuales mezclan los funcionales de intercambio y correlación corregidos por el gradiente con otro tipo de expresiones. Por ejemplo, el popular B3LYP se define como:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_xE_X^{B88} + (1 - a_c)E_C^{VWN} + a_cE_C^{LYP}$$

Donde E_X^{HF} es la energía de intercambio Hartree-Fock y los parámetros a_0 , a_X y a_c fueron elegidos de tal manera que los cálculos concordaran con los datos experimentales.

El esquema de este método consiste en que se inicia con una densidad de partida, la cual se encuentra superponiendo las densidades calculadas de los átomos individuales en la geometría molecular. De esta ρ se estima $V_{XC}(r)$ inicial usando la expresión:

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{XC}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho}$$

La cual se usa en las ecuaciones de Kohn-Sham.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum \frac{Z_\alpha}{r_{i,\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_2 + V_{XC} \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1)$$

De esta forma, al igual que el método de Hartree-Fock, permite obtener los orbitales θ_i^{KS} con una ecuación secular:

$$\sum_{s=1}^b [(h_{rs}^{KS} - \varepsilon_i^{KS} S_{rs}) C_{si}] = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b$$

Ya teniendo los orbitales, se usan para conseguir una nueva densidad electrónica empezando el ciclo de nuevo, hasta que se llegue al límite de convergencia, es decir, no haya diferencia en la densidad y en los orbitales de Kohn-Sham. Con esa convergencia se pueden calcular la energía ya que se conoce ρ y el funcional aproximado E_{XC} (Cuevas y Cortés, 2003:103-113).

G. Funciones de base

Recordando el modelo teórico, aparte del método teórico se tenía un conjunto de base que nos permite obtener una representación de los orbitales de un sistema químico (átomos y moléculas). Recordemos que la expansión de una función desconocida, como lo puede ser un orbital molecular, en un conjunto de funciones conocidas, no es una aproximación si se tiene una base completa; sin embargo, para el espacio vectorial que contiene a los orbitales moleculares, una base completa

significa el uso de un número infinito de funciones de base. Al trabajar con un conjunto finito entonces se hace una aproximación. De esta forma se ve que el tipo de funciones empleadas influye directamente en la precisión de un cálculo además que existe el compromiso de emplear el menor número de funciones de base para lograr un cierto nivel de precisión deseada en el menor tiempo de cálculo posible.

De esta forma se tienen dos tipos de funciones de base que son los más utilizados. También son llamados orbitales atómicos (OA) aunque en general no son soluciones a la ecuación de Schrödinger de un átomo. Estos son los orbitales de tipo Slater (STO) y los de tipo gaussiano (GTO). Los primeros tienen la forma:

$$S_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Donde se observa que no tienen nodos y el exponente orbital, ξ (zeta), no es necesariamente igual a Z/n . Al usar este tipo de orbitales se tiene el problema que las integrales multicentradas son difíciles de evaluar. Las del tipo gaussiano son de la forma:

$$G_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N_n r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Que difieren de las anteriores para r pequeños.

Los exponentes del orbital, siendo números positivos mayores a cero, determinan el tamaño de la función de base y qué tan difuso es; teniendo que un exponente pequeño implica una función muy difusa. La mayor diferencia entre estos orbitales está en $r = 0$ ya que en ese punto la función tipo Slater no tiene una primera derivada finita, mientras que la función gaussiana tiene pendiente igual a cero. Otra diferencia de estas funciones es que las gaussianas decaen más rápidamente al alejarse del núcleo, comparada con una función tipo Slater. Debido a que las funciones de Slater describen mejor las propiedades de los orbitales moleculares se suelen preferir en el desarrollo de cálculos, además que se necesita menor cantidad de funciones de Slater para un mismo nivel

de aproximación. No obstante, cuando se emplean funciones gaussianas las integrales multicéntricas se pueden calcular de forma analítica por lo que se suelen usar de este tipo en la mayoría de los cálculos.

Para mejorar las funciones de base se suele utilizar combinaciones lineales de funciones gaussianas preestablecidas, conocidas como funciones primitivas, obteniendo una función gaussiana contraída. Con la selección apropiada de los parámetros de contracción (que es el número de funciones gaussianas primitivas que se incorporan en la función gaussiana contraída) es posible tener funciones de base que constituyen buenas aproximaciones a funciones atómicas de Hartree-Fock o de tipo Slater. Entonces lo que se suele hacer es tener orbitales tipo Slater mediante la combinación lineal de un conjunto creciente de funciones gaussianas primitivas. A este procedimiento se le denomina STO-NG donde N es el número de funciones primitivas. Por ejemplo la STO-3G que usa 3 funciones gaussianas:

$$\varphi_{1s}^{STO}(r) = \sum_{i=1}^3 d_{1si} \varphi_{1s}^{GF}(r, \alpha_{1si})$$

Otra mejora consiste en aumentar el tamaño de la base doblando todas las funciones para producir lo que se llama bases doble zeta. Una variante de las bases doble ζ consiste en duplicar sólo el número de orbitales tipo Slater de valencia con lo que se obtienen las bases de valencia dividida. Las funciones de base desarrolladas por Pople del tipo de valencia dividida se describen de la manera k-nlmG donde el término k antes del guión indica el número de funciones gaussianas primitivas que se usan para representar a los orbitales internos (de capa interna) y los números nlm expresan tanto el número de funciones en que se dividieron los orbitales de valencia como la cantidad de funciones gaussianas primitivas que son empleadas para su representación. Una popular es la 6-31G que significaría que para el Carbono se tiene para el orbital 1s, 6 GF y para los orbitales 2s y 2p, el más pequeño por 3 GF y el más grande por 1 GF.

La división de la valencia no permite cambiar la forma de los orbitales solo el tamaño. Sin embargo, las bases con polarización evitan esto al adicionar orbitales con mayor momento angular respecto al requerido por la descripción fundamental de cada átomo; así se integran las funciones con polarización. Por ejemplo en el caso de las funciones de Pople, un asterisco denota la adición de orbitales 3d a los 2p de átomos en la segunda fila de elementos. Dos asteriscos indican que también se agrega 2p a los 1s de los hidrógenos. Por último, la incorporación de funciones difusas permite a los orbitales ocupar un espacio mayor, lo cual es importante ya que al describir mejor la parte final de la función de onda también describen mejor a los electrones que se encuentran distantes del núcleo. Lo cual es esencial para representar aniones, moléculas con pares electrónicos no compartidos, estados excitados, moléculas con elevada carga negativa, sistemas con potenciales de ionización bajos, etc. (Cuevas y Cortés, 2003:60-69).

V. ÁTOMOS EN MOLÉCULAS (AIM)

«There must be chemistry in all these wave functions
Because we live in one world only.»

- Tomado de Popelier (2000:144).

El enlace químico en los términos de “carácter iónico” y “carácter covalente” no puede ser trabajado directamente de la mecánica cuántica, porque estos son términos vagos y que pueden llevar a conclusiones erróneas dado que no pueden ser definidos rigurosamente. Además, antes que se puedan asignar cargas o cualquier otra propiedad a un átomo en una molécula, el átomo debe de ser claramente definido. La teoría de “Átomos en Moléculas” (de ahora en adelante AIM por el nombre en inglés de Atoms in Molecules) entra en juego justamente en esta parte dado que provee de una definición clara y rigurosa de un átomo en una molécula. Asignando propiedades aditivas a los átomos como carga, volumen y momento dipolo; además que ocupan juntos toda la región del espacio de la molécula y por lo tanto no son esféricos. Además, esta teoría nos permite definir enlaces y poder cuantificarlos a partir del valor de la densidad electrónica en ciertos puntos especiales definidos rigurosamente (Gillespie, 2001:1690).

Esta teoría básicamente busca trabajar ciertas preguntas, por ejemplo: cómo recuperar a partir de la mecánica cuántica algo que químicamente sea intuitivo tanto en su significado como en su simpleza, como lo es el átomo en una molécula; cómo recuperamos un enlace en una molécula como un objeto simple y computable a partir de la mecánica cuántica; cómo clasificamos a los enlaces en términos de su carácter iónico o covalente; cómo caracterizamos los enlaces de hidrógeno a partir de funciones de onda; cómo explicamos la geometría de ligandos alrededor de un átomo a partir de la densidad electrónica; entre otras. De esta forma, se ve que es un intento serio de ofrecer a los químicos de un puente entre la mecánica cuántica y la química, aunque por el momento todavía sea incompleto. Pero su importancia radica en

que hasta el momento es la única teoría que puede dar una definición simple, rigurosa, útil y poderosa de los dos conceptos fundamentales de la química: el átomo y el enlace (Popelier, 2000).

Otro aspecto que apoya esta teoría es que ha sido enlazada con otra teoría más vieja que es la mecánica de Bohm, por ejemplo, véase Levit y Sarfatti (1997) y Site (2002). Esta teoría fue desarrollada por Richard F.W. Bader cuyo libro (Bader, 1994) es la principal fuente de exposición. Sin embargo, su tratamiento es complicado y por ello se recomienda como introducción el libro de Popelier (2000) que es el que se utilizará principalmente a continuación para dar las ideas de la teoría.

Cabe destacar que esta teoría es interpretativa, dado que usa la densidad electrónica como punto de partida pero no es un esquema alternativo computacional para obtenerla. Sin embargo, hoy en día, AIM no nos provee de toda la intuición química que un científico quisiera tener, porque hay temas como la aromaticidad, interacciones de no enlace, el efecto anomérico, entre otros, que todavía no son completamente enlazados con la química cuántica (Popelier, 2000).

A. Fundamento

La teoría es en primera instancia una extensión de la mecánica cuántica a subdominios en que se define un átomo propiamente como un sistema abierto (Koch y Popelier, 1995). La teoría utiliza la densidad electrónica como punto de partida, que es un objeto real que puede ser obtenido computacionalmente o experimentalmente. Basado en la topología de la densidad electrónica, ρ , se provee luego de las cantidades y conceptos necesarios para obtener información química del sistema (Popelier, 1998).

La clave para revelar la topología de la densidad electrónica es el vector gradiente $\nabla\rho$, que es en todo punto perpendicular a las líneas de

contorno de densidad constante y son puntos en la dirección del crecimiento más empinado de la densidad electrónica. Entonces una secuencia de vectores gradientes infinitesimales –el siguiente evaluado en el punto final del anterior- traza una ruta de gradiente (gradient path). Como los gradientes tienen una dirección, las rutas de gradiente también tienen una dirección, pueden ser cuesta arriba o cuesta abajo. Típicamente son atraídos a un punto del espacio, denominado atractor, el cuál puede ser un núcleo. Las rutas de gradiente tienen un punto final y un punto inicial, que pueden ser el infinito o un punto especial en la molécula (Popelier, 1998). Entonces la teoría parte la densidad electrónica de una molécula en fragmentos atómicos que no se solapan siguiendo una definición rigurosa de superficies interatómicas. Estas superficies son las superficies de flujo cero del campo del vector gradiente de la densidad molecular (Gillespie, 2001:1688-9).

Sin embargo, algunas rutas de gradiente no empiezan del infinito sino de un punto especial que aparece entre dos núcleos, denominados puntos de enlace críticos (bond critical point, BCP). Puntos críticos son extremos de la densidad electrónica o puntos en el espacio donde el gradiente es 0. Las dos rutas de gradiente, cada una empezando por un punto de enlace críticos y terminando en el núcleo, son denominadas línea de interacción atómica. Si todas las fuerzas en todos los núcleos desaparecen, la línea de interacción atómica se convierte en una ruta de enlace (bond path, BP). Prácticamente esta es una línea que une los dos núcleos, que consecuentemente están enlazados (Popelier, 1998). Lo que esto quiere decir es que entre dos átomos enlazados se observa en la distribución electrónica que existe una línea en la cual la densidad se incrementa a lo largo de esta línea hacia los núcleos pero hay un mínimo entre ellos. Dicho punto es el punto crítico de enlace (Gillespie, 2001:1689).

Una vez que los puntos de enlace críticos (bond critical points) han sido localizados, varias propiedades pueden ser evaluadas en sus

posiciones en el espacio. Dentro de estas, ρ_b o la densidad de carga en el punto de enlace crítico es de suma importancia, como también el Laplaciano, $\nabla^2\rho_b$, que se deriva de los eigenvalores de Hessiano de la densidad electrónica (una matriz 3 x 3 de las segundas derivadas parciales con respecto a las coordenadas), los cuales se obtienen al diagonalizar esta matriz, obteniendo los valores propios invariantes de coordenadas λ_1 , λ_2 y λ_3 (Koch y Popelier, 1995).

B. Densidad electrónica y sus propiedades

Para comenzar si se integra ψ sobre todas las coordenadas espaciales excepto las tres coordenadas que describen a un electrón (no importa cuál), y sumando por todas las coordenadas de espín, lo que se obtiene es una función denominada densidad de probabilidad $P(\mathbf{r})$ o probabilidad por unidad de volumen de encontrar un electrón sin importar su espín y la posición instantánea de los demás electrones. Si se multiplica a $P(\mathbf{r})$ por el número de electrones N , se obtiene la densidad electrónica o distribución electrónica, que se designa por $\rho(\mathbf{r})$. Se debe de pensar en $\rho(\mathbf{r})$ como una función que nos da la probabilidad total (o acumulada) de encontrar cualquiera de los N electrones en un volumen pequeño infinitesimal de espacio. De forma matemática, esto se puede resumir de la siguiente manera:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d\tau' \psi^*(Q)\psi(Q)$$

Donde Q representa el conjunto de $4N$ coordenadas (las $3N$ coordenadas espaciales de cada electrón junto con su coordenada de espín para cada una) y $\int d\tau'$ representa una integración sobre todas las coordenadas de espín de todos los electrones y de todas las coordenadas espaciales de todos los electrones, excepto uno. Entonces, AIM usa la densidad electrónica ρ como fuente de información, que se tiene que destacar que es defectuosa si se obtiene por cálculos semi-empíricos y que no se puede generar por mecánica molecular.

Ahora se introduce el gradiente de la densidad electrónica. Para recordar, el gradiente de una función escalar tridimensional $\varphi(x,y,z)$ se define como:

$$\nabla\varphi \equiv \mathbf{u}_x \frac{\partial\varphi}{\partial x} + \mathbf{u}_y \frac{\partial\varphi}{\partial y} + \mathbf{u}_z \frac{\partial\varphi}{\partial z}$$

Donde \mathbf{u}_i son los vectores unitarios. Dentro de las propiedades importantes de esta función están que si se piensa en la superficie $\varphi(x,y,z) = c$ entonces $\nabla\varphi$ evaluado en un punto en el espacio es normal a esta superficie en dicho punto (media vez $\nabla\varphi$ no sea nulo). Además, el gradiente siempre apunta en dirección del mayor incremento de φ . Es decir, el sentido del vector gradiente es hacia la superficie de contorno con mayor valor. Entonces teniendo ρ se trabaja con el gradiente de la densidad electrónica $\nabla\rho$ que apunta en la dirección del mayor incremento en ρ , además que el gradiente es en todo punto perpendicular a la superficie de densidad electrónica constante.

La ruta del gradiente (gradient path, en inglés) se define como una curva para la cual el gradiente es tangente a cada uno de sus puntos (media vez el gradiente no sea nulo). Esta se construye de la siguiente manera, se evalúa $\nabla\varphi$ en un punto dado y se sigue ese vector por un pequeño trazo, luego al final de dicho vector, se re evalúa el gradiente y se sigue el vector por otro trazo pequeño, y así se continúa. Esta secuencia de segmentos de vector forma una trayectoria continua por trazos, que se aproxima a la ruta del gradiente en el límite infinitesimal de los segmentos de vector pequeños. Tres propiedades importantes de la ruta del gradiente son que es en todo punto ortogonal a las superficies de valor constante de la función escalar, lo cual lo hereda del gradiente; sólo hay una ruta de gradiente que pasa por un punto dado, media vez en dicho punto el gradiente no valga 0, lo cual es equivalente a decir que ningún par de rutas de gradiente se cruzan; por último, que cada ruta de gradiente tiene un comienzo y un fin. Esto último se ve en que para una molécula libre, la mayoría de las rutas de gradiente comienzan en el

infinito y terminan en el núcleo. A partir de una colección infinita de rutas de gradiente es posible construir el campo del vector gradiente.

En el caso del campo del vector gradiente de la densidad electrónica, se observa que la mayoría de rutas terminan en el núcleo, por lo que se dice que son atraídas al núcleo por lo que a éste se le denomina atractor o atrayente nuclear (en inglés nuclear attractor, NA). Así, vemos que hay ciertos puntos que se denominan puntos críticos para los cuales el vector gradiente es 0 en dicho punto. Para una molécula libre o aislada, en el límite de las regiones exteriores, el gradiente es cero. Esto es equivalente a decir que hay un infinito conjunto de puntos críticos en el infinito. Como muchas de las rutas de gradiente se originan en el infinito, se concluye que las rutas de gradiente siempre enlazan dos puntos críticos. Además, hay ciertos puntos en que las rutas de gradiente se cruzan, que es el punto en que el gradiente es nulo, a los cuales se les denomina puntos críticos (CP, critical point), observando que las rutas de gradiente pueden ser atraídas a un tipo de punto crítico.

C. Átomos y enlaces

Como se vio, ciertas rutas se originan en el infinito y terminan en el núcleo luego de pasar por una sección del espacio conocida como contenedores atómicos tridimensionales (atomic basin en inglés). Un átomo se define como la unión del atractor nuclear y su contenedor atómico tridimensional. De esta forma se ve que el átomo posee una estructura interna expresada por la geometría intrínseca del campo del vector de gradiente.

Hay un objeto que surge de un conjunto de rutas de gradiente que comienzan en el infinito y terminan en el punto crítico entre núcleos. A dicho objeto se le denomina superficie interatómica (IAS, del inglés interatomic surface). Matemáticamente, se define como una variedad

topológica (topological manifold en inglés) que separa átomos. Como se esperaría, dicha superficie no contiene las rutas de gradiente que son atraídas a cualquier núcleo. A esta superficie también se le denomina superficie de flujo cero (en inglés zero-flux surface).

A los puntos críticos que se dan entre dos átomos enlazados se les denomina puntos críticos de enlace (en inglés bond critical point, BCP). En cierta forma, el BCP es el centro de la IAS. Sin embargo, es en el BCP donde la densidad electrónica alcanza un máximo dentro de la IAS. En otras palabras, cualquier movimiento hacia afuera del BCP dentro de la IAS reduce a ρ del valor que tiene en el BCP. Sin embargo, el BCP no es un máximo en cualquier otra dirección, porque de ser así, sería un máximo en tres dimensiones, lo que lo haría idéntico a un núcleo. Al contrario, el BCP es un mínimo en la dirección ortogonal al IAS por lo que coincide con un punto silla en 3D.

Hay una ruta de gradiente que se origina en el BCP y termina en un núcleo. De la misma forma hay otra ruta de gradiente que se origina en el BCP pero termina en otro núcleo. Este conjunto de rutas de gradiente es denominado línea de interacción atómica (en inglés atomic interaction line, AIL). Es decir, es la expresión topológica rigurosa que dos núcleos están enlazados vía un BCP. La AIL se encuentra en cada par de núcleos en los cuales los contenedores atómicos tridimensionales comparten una IAS en común.

Sin embargo, la existencia de una acumulación de densidad electrónica entre dos núcleos a lo largo de la longitud de la AIL no es suficiente para denominarlos enlazados, se necesita que la molécula esté en un mínimo energético de la superficie energética, que es equivalente a decir que las fuerzas en los núcleos desvanezcan, dado que cuando una molécula está en un mínimo energético, todas las fuerzas desaparecen automáticamente. Si dicha condición es satisfecha, entonces el AIL se denomina ruta de enlace (en inglés bond path, BP). El conjunto de rutas

de enlace en una molécula en su geometría de equilibrio se le denomina grafo molecular (en inglés molecular graph, MG). Este grafo expresa claramente como la mecánica cuántica decide qué núcleos están enlazados.

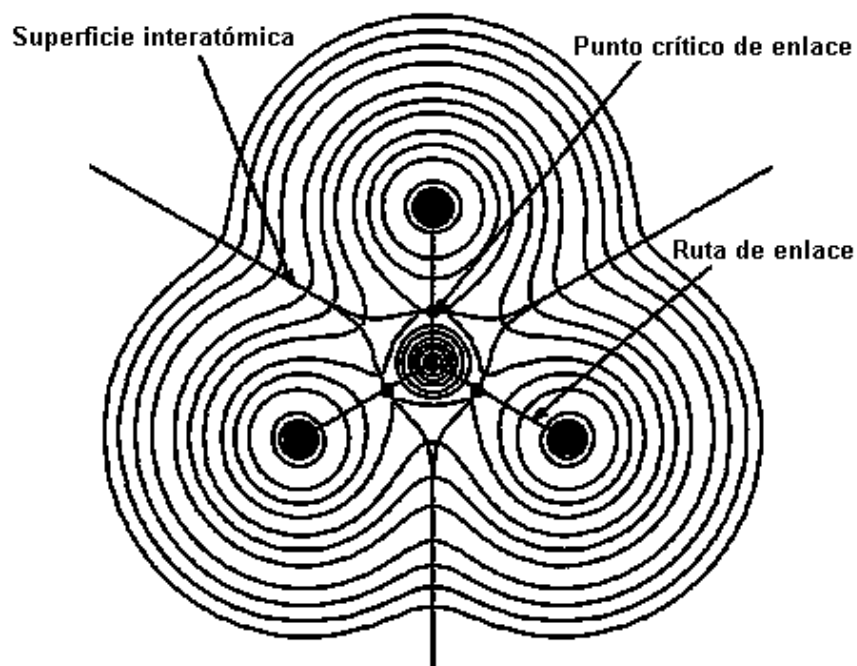
El concepto de enlace en AIM se debe de tomar como una expresión de la estabilidad atractiva entre dos átomos. Además, con la consideración energética anterior, un enlace es una relación de energía especial entre dos átomos. Además, con esto se ve que el concepto de enlace en AIM sólo se puede aplicar a geometrías de equilibrio (al imponer la condición para convertir el AIL a un BP).

Nótese que la IAS, el BCP y la BP siempre aparecen juntos como una triada topológica. En su forma práctica, se busca de primero el BCP, a partir de una buena estimación y luego se encuentra la orientación del plano tangencial al IAS y la dirección perpendicular al mismo. Se traza la IAS, ruta de gradiente por ruta de gradiente, a partir del BCP en una dirección contraria (en la dirección opuesta al vector gradiente). Las dos mitades del AIL se trazan, cada una comenzando del BCP y terminando en los núcleos.

Véanse las Figuras No.1 y No.2 para una ejemplificación de todo lo que se ha hablado anteriormente en el caso de una molécula en particular.

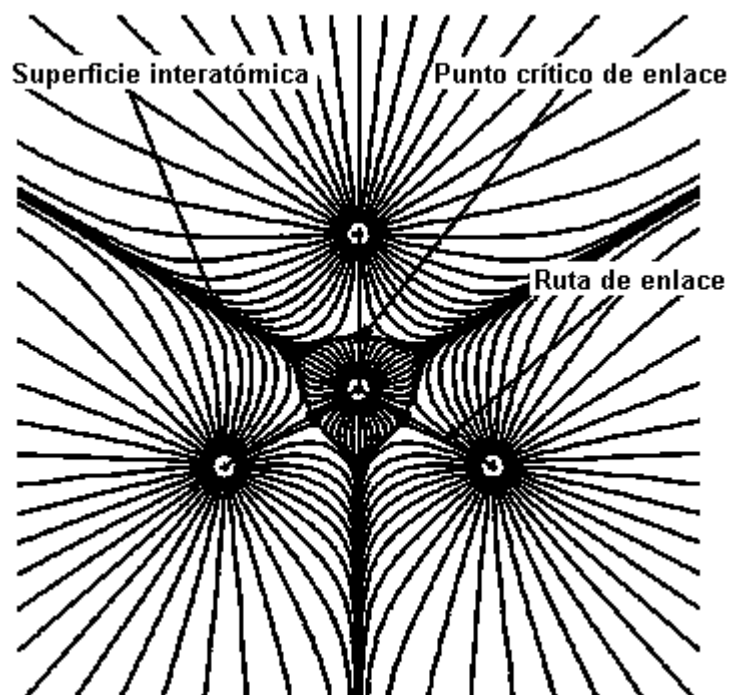
Existe además otro tipo de punto crítico denominado punto crítico de anillo (en inglés ring critical point, RCP) que surge en estructuras de anillo como el benceno. También existe el punto crítico de jaula (en inglés cage critica point, CCP) que aparece en estructuras como la del hidrocarburo tetrahedrano, C_4H_4 .

Figura No.2 Diagrama de las líneas de contorno de la densidad electrónica y propiedades de la teoría de Átomos en moléculas.



(Gillespie, 2001:1689).

Figura No.3 Diagrama de rutas de gradiente de la densidad electrónica y propiedades de la teoría de Átomos en moléculas.



(Gillespie, 2001:1690).

D. Caracterización de enlaces

El Hessiano es una matriz de segundas derivadas de alguna función con respecto a todas las posibles combinaciones de coordenadas. Para nuestros propósitos se considerará un Hessiano 3 x 3 de la densidad electrónica, denotado por $\nabla\nabla\rho$ y expresado explícitamente de la siguiente manera:

$$\nabla\nabla\rho = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}$$

Esta matriz puede ser evaluada en cualquier punto en el espacio (media vez las derivadas estén definidas), por ejemplo se puede evaluar en el BCP. Cada elemento de la matriz debe ser interpretado como una curvatura, además los valores de la matriz dependen de la elección del sistema de coordenadas. Sin embargo, la estructura o perfil intrínseco de ρ no depende de la elección del sistema coordenada porque no importa cómo se rota o traslada una molécula, su función de onda, por lo tanto su densidad electrónica, se mantiene inalterada. Para eliminar la arbitrariedad de la representación del Hessiano se pueden encontrar los eigenvalores y eigenfunciones del Hessiano en un BCP dado. Esto se debe a que una de las propiedades de los eigenvalores es que son invariantes con respecto a la rotación por lo que son ideales para revelar la estructura interna del Hessiano. Los tres eigenvectores son mutuamente ortogonales y coinciden con los llamados ejes principales de curvatura.

Los puntos críticos son clasificados de acuerdo con su espectro (en inglés spectrum), que es el conjunto de eigenvalores de la matriz Hessiana $\nabla\nabla\rho$. El número de eigenvalores no iguales a cero y sus signos asociados son suficientes para definir el tipo de un CP. El rango (en inglés rank) del CP, denotado por r , es el número de eigenvalores no iguales a cero del espectro. Que un eigenvalor sea 0 significa que tiene

curvatura cero, es decir, en dirección del eigenvector correspondiente, no es ni un mínimo ni un máximo. La firma (en inglés signature) de un CP, denotada por s , es el número que mantiene un control de los signos de los eigenvalores del espectro. Se asigna el número -1 a un eigenvalor negativo y $+1$ a uno positivo. De esta forma la signatura se define como la suma de estos tres valores. La dupla de valores que caracterizan a un CP, que son el rango y la firma, se expresan convenientemente como (r, s) . En el Cuadro No.1 se resume el rango y la firma de los distintos tipos de puntos críticos.

Cuadro No.1 Rango y firma de los distintos tipos de puntos críticos.

Nombre	Acrónimo	λ_1	λ_2	λ_3	(r, s)
Punto crítico de jaula	CCP	+	+	+	(3, +3)
Punto crítico de enlace	RCP	-	+	+	(3, +1)
Punto crítico de enlace	BCP	-	-	+	(3, -1)
Atractor (No)nuclear	(N)NA	-	-	-	(3, -3)

Una función importante asociada con los eigenvalores es el Laplaciano de la densidad electrónica denotado por $\nabla^2\rho$. Una de sus definiciones es que es la suma de los eigenvalores del Hessiano:

$$\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$$

El Laplaciano es invariante con respecto a transformaciones de coordenadas y por lo tanto es una propiedad intrínseca de la densidad electrónica. En esencia el Laplaciano mide la curvatura local de una función en todas sus dimensiones. Se sigue la siguiente convención con respecto a los eigenvalores: $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$. Por ejemplo, el Hessiano evaluado en un BCP tiene dos eigenvalores negativos $\lambda_1 \leq \lambda_2 < 0$ y el tercero positivo $\lambda_3 > 0$.

Los puntos críticos degenerados tienen un rango menor a 3. El número de tipos de CP excede al rango del CP por 1. Por lo tanto hay 3 tipos de CP de tercer rango: atractores (no)nucleares (N)NA, puntos críticos de enlace BCP, puntos críticos de anillo RCP y puntos críticos de jaula CCP.

En el caso del BCP el tercer eigenvalor es positivo y mide la curvatura de la densidad electrónica en la dirección del AIL. Los otros dos eigenvalores son siempre positivos y miden la curvatura de la densidad electrónica a lo largo de la IAS (es decir, perpendicular a AIL). Como consecuencia de esto, el valor del Laplaciano determina qué curvatura domina en la zona de enlace, que es representada por un solo punto, el BCP. Para poder caracterizar un enlace, se suele definir otra cantidad, como el negativo del Laplaciano:

$$L(r) = -\nabla^2\rho$$

Y además, se denomina L_b a la función $L(r)$ evaluada en el BCP.

Si $L_b > 0$, entonces el enlace se define como interacción compartida (en inglés *shared interaction*). Este nombre se refiere al hecho que la carga electrónica está concentrada en la región internuclear y por lo tanto es compartida por los dos núcleos. Si $L_b < 0$ entonces el enlace se define como interacción de capa cerrada (en inglés *closed-shell interaction*). Aquí la curvatura dominante es la del tercer eigenvalor, lo que muestra que la carga está predominantemente contraída lejos de la IAS hacia cada uno de los núcleos. Estos son dos casos extremos, que se pueden distinguir uno del otro y están enteramente basados en la función de onda.

Los enlaces iónicos, enlaces de Hidrógeno, enlaces en moléculas de van der Waals (como Ne-HF) y conglomerados de gases nobles (por ejemplo, Ar₂) son interacciones de capa cerrada. En estos sistemas encontramos que la densidad electrónica en el BCP es baja (del orden de 10^{-2} au). En cambio, enlaces covalentes o polares son interacciones compartidas, que llevan a valores de la densidad electrónica del orden de 10^{-1} au. Así, con AIM se puede definir la propiedad iónica de forma semi-cuantitativa, diciendo que se tiene que cumplir que $L_b < 0$, que la densidad electrónica sea baja (del orden de 10^{-2} au) y que haya una considerable transferencia de carga entre los átomos (del orden de 1e).

VI. EL ENLACE H_2^+

«[T]he more accurate the calculations become the more concepts tend to vanish into thin air. »

- R.S. Mulliken (1965) J. Chem. Phys. **43**:52.

A. Introducción

El enlace más simple es el de la molécula de hidrógeno iónica que es la molécula diatómica formada por dos protones y un electrón. Esta molécula es la única que posee resolución exacta de la ecuación de Schrödinger asumiendo la aproximación de Bohr-Oppenheimer (Roberts *et al*, 1962:487). Aunque no es una molécula estable, es detectable en los rayos catódicos y se ha determinado la distancia de equilibrio experimental y la energía de disociación siguientes:

$$R_e = 1,060 \text{ \AA} (\pm 0.005 \text{ \AA})$$

$$D_e = 2,681 \text{ eV} (\pm 0.005 \text{ eV})$$

De la misma forma que el átomo de Hidrógeno es el ejemplo para el cual se estudian los átomos, la molécula de Hidrógeno iónica es el ejemplo que se utiliza para entender las moléculas (Fernández Núñez, 1991: Tomo 2, 95).

La molécula de Hidrógeno iónica (H_2^+), siendo la molécula más simple, ha sido estudiada extensivamente y se ha usado como un ejemplo o como un caso prueba de métodos más precisos. Adicional a esto, esta molécula influenciada por campos magnéticos o eléctricos también ha sido estudiada bastante. Además, hay interés mostrado en descripciones que no se restrinjan a aproximaciones de Born-Oppenheimer u otras adiabáticas (Kylänpää *et al*, 2007:1).

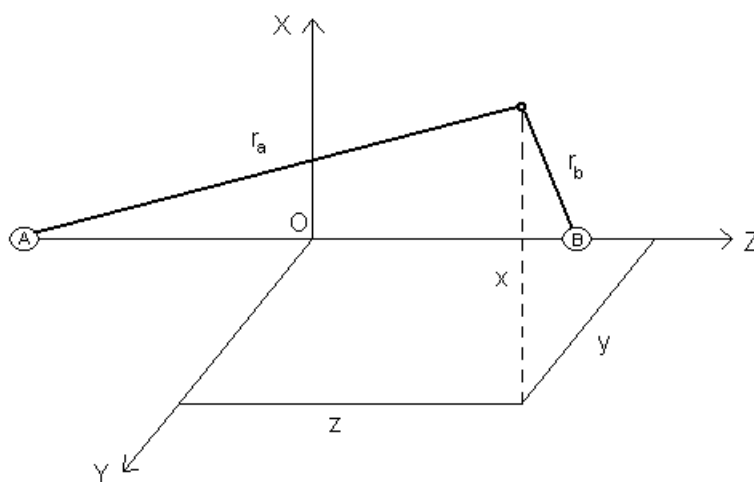
B. Solución analítica

El hamiltoniano electrónico de esta molécula, en unidades atómicas, es el siguiente:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}$$

Donde r_a es la distancia del electrón al núcleo A, que se coloca en el punto con coordenadas $(0, 0, -R/2)$, y r_b es la distancia del electrón al núcleo B, situado en el punto con coordenadas $(0, 0, R/2)$. Con esto se ve que la distancia internuclear es R (Fernández Núñez, 1991: Tomo 2, 95). En el año 1927, Burrau logró la separación de este hamiltoniano en coordenadas elipsoidales homofocales.

Figura No.4 Diagrama del sistema de coordenadas utilizado para el H_2^+ .



Las coordenadas elipsoidales homofocales (ξ, η, φ) consisten en la triada ordenada (ξ, η, φ) definida de la siguiente manera:

$$\xi = \frac{r_a + r_b}{R}$$

$$\eta = \frac{r_a - r_b}{R}$$

$$\varphi = \tan^{-1}\left(\frac{x}{y}\right)$$

Es decir, el ángulo φ es el ángulo de rotación del electrón alrededor del eje internuclear (el mismo que en coordenadas polares esféricas). Además, se tienen las relaciones:

$$x = \frac{R}{2}\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \varphi$$

$$y = \frac{R}{2}\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \varphi$$

$$z = \frac{R}{2} \xi \eta$$

Dado que se tiene la siguiente restricción:

$$\begin{aligned} R &\leq (r_a + r_b) \leq \infty \\ -R &\leq (r_a - r_b) \leq R \end{aligned}$$

Las restricciones de las coordenadas elipsoidales homofocales serían:

$$\begin{aligned} 1 &\leq \xi \leq \infty \\ -1 &\leq \eta \leq 1 \\ 0 &\leq \varphi \leq 2\pi \end{aligned}$$

(Fernández Núñez, 1991: Tomo 2, 148).

Si se tiene una serie de coordenadas ortogonales, es posible pasar del Laplaciano en coordenadas cartesianas al otro conjunto de coordenadas ortogonales de la siguiente manera (Eyring *et al*, 1947:363-368). El diferencial de superficie viene dado por:

$$ds_i = h_i dq_i$$

Donde cada una de las h_i tienen la forma:

$$h_i^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial q_i}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial q_i}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial q_i}\right)^2$$

Así que el Laplaciano en las otras coordenadas tendría la forma:

$$\nabla^2 = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[\frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial}{\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{h_1 h_3}{h_2} \frac{\partial}{\partial q_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\frac{h_1 h_2}{h_3} \frac{\partial}{\partial q_3} \right) \right]$$

Para encontrar el Laplaciano en coordenadas elipsoidales homofocales se tiene que encontrar las constantes h_i . Para comenzar, con la coordenada ξ las derivadas parciales son:

$$\frac{\partial x}{\partial \xi} = \frac{R}{2} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{-\frac{1}{2}} [\xi(1 - \eta^2)] \cos \varphi$$

$$\frac{\partial y}{\partial \xi} = \frac{R}{2} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{-\frac{1}{2}} [\xi(1 - \eta^2)] \operatorname{sen} \varphi$$

$$\frac{\partial z}{\partial \xi} = \frac{R}{2} \eta$$

Sustituyendo en la expresión para la h_1 :

$$\begin{aligned}
h_1^2 &= \left(\frac{R}{2} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{-\frac{1}{2}} [\xi(1 - \eta^2)] \cos \varphi \right)^2 \\
&\quad + \left(\frac{R}{2} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{-\frac{1}{2}} [\xi(1 - \eta^2)] \operatorname{sen} \varphi \right)^2 + \left(\frac{R}{2} \eta \right)^2 \\
h_1^2 &= \left(\frac{R}{2} \right)^2 \left[\left([(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{-\frac{1}{2}} [\xi(1 - \eta^2)] \right)^2 + \eta^2 \right] \\
&= \left(\frac{R}{2} \right)^2 [\xi^2 [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{-1} (1 - \eta^2)^2 + \eta^2] \\
h_1 &= \sqrt{\left(\frac{R}{2} \right)^2 [\xi^2 [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{-1} (1 - \eta^2)^2 + \eta^2]} \\
&= \frac{R}{2} \sqrt{\xi^2 [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{-1} (1 - \eta^2)^2 + \eta^2}
\end{aligned}$$

Para el caso de la coordenada η las derivadas parciales son:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial x}{\partial \eta} &= -\frac{R}{2} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{-\frac{1}{2}} [\eta(\xi^2 - 1)] \cos \varphi \\
\frac{\partial y}{\partial \eta} &= -\frac{R}{2} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{-\frac{1}{2}} [\eta(\xi^2 - 1)] \operatorname{sen} \varphi \\
\frac{\partial z}{\partial \eta} &= \frac{R}{2} \xi
\end{aligned}$$

Sustituyendo en la expresión para la h_2 :

$$\begin{aligned}
h_2^2 &= \left(-\frac{R}{2} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{-\frac{1}{2}} [\eta(\xi^2 - 1)] \cos \varphi \right)^2 \\
&\quad + \left(-\frac{R}{2} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{-\frac{1}{2}} [\eta(\xi^2 - 1)] \operatorname{sen} \varphi \right)^2 + \left(\frac{R}{2} \xi \right)^2 \\
h_2^2 &= \left(\frac{R}{2} \right)^2 \left[\left([(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{-\frac{1}{2}} [\eta(\xi^2 - 1)] \right)^2 + \xi^2 \right] \\
&= \left(\frac{R}{2} \right)^2 [\eta^2 [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{-1} (\xi^2 - 1)^2 + \xi^2] \\
h_2 &= \sqrt{\left(\frac{R}{2} \right)^2 [\eta^2 [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{-1} (\xi^2 - 1)^2 + \xi^2]} \\
&= \frac{R}{2} \sqrt{\eta^2 [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{-1} (\xi^2 - 1)^2 + \xi^2}
\end{aligned}$$

Por último, para el caso de la coordenada φ las derivadas parciales son:

$$\frac{\partial x}{\partial \varphi} = -\frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \operatorname{sen} \varphi$$

$$\frac{\partial y}{\partial \varphi} = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \varphi$$

$$\frac{\partial z}{\partial \varphi} = 0$$

Sustituyendo en la expresión para la h_3 :

$$\begin{aligned} h_3^2 &= \left(-\frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \operatorname{sen} \varphi \right)^2 + \left(\frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \varphi \right)^2 + (0)^2 \\ &= \left(\frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \right)^2 \\ h_3 &= \sqrt{\left(\frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \right)^2} = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \end{aligned}$$

Teniendo las tres h_i , es necesario determinar las siguientes expresiones:

$$\frac{1}{h_1 h_2 h_3} = \frac{8}{R^3 (\xi^2 - \eta^2)}$$

$$\frac{h_2 h_3}{h_1} = \frac{R}{2} (\xi^2 - 1)$$

$$\frac{h_1 h_3}{h_2} = \frac{R}{2} (1 - \eta^2)$$

$$\frac{h_1 h_2}{h_3} = \frac{R}{2} \left[\frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \right] = \frac{R}{2} \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right)$$

Con las cuales ya se puede sustituir en la expresión del Laplaciano para ver que en las nuevas coordenadas:

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{h_1 h_3}{h_2} \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{h_1 h_2}{h_3} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] \\ \nabla^2 &= \frac{8}{R^3 (\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{R}{2} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{R}{2} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{R}{2} \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] \end{aligned}$$

De esta forma, en estas coordenadas el operador Laplaciano tiene la forma:

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{4}{R^2 (\xi^2 - \eta^2)} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + 2\xi \frac{\partial}{\partial \xi} + (1 - \eta^2) \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - 2\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \end{aligned}$$

Con lo anterior se ve que la ecuación de Schrödinger de la molécula es:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{2}{R(\xi + \eta)} - \frac{2}{R(\xi - \eta)} \right] \psi_R(\xi, \eta, \varphi) = E_R \psi_R(\xi, \eta, \varphi)$$

Donde se usó el subíndice R para recordar que la ecuación cambia para cada valor de R. Multiplicando por $\frac{R^2(\xi^2 - \eta^2)}{2}$, se obtiene:

$$\begin{aligned} (\xi^2 - 1) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + 2\xi \frac{\partial \psi}{\partial \xi} + (1 - \eta^2) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta^2} - 2\eta \frac{\partial \psi}{\partial \eta} + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \\ + \left[\frac{R^2(\xi^2 - \eta^2)}{2} E + 2R\xi \right] \psi = 0 \end{aligned}$$

Dividiendo por $\left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right)$ se obtiene una expresión que es de la forma:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} = f(\xi, \eta) = -m^2$$

Resolviendo respecto a φ se obtiene:

$$\psi(\xi, \eta, \varphi) = F_+(\xi, \eta)e^{im\varphi} + F_-(\xi, \eta)e^{-im\varphi}$$

Ya que las constantes de integración podrían ser función de las otras coordenadas. Si se exige que F_- sea 0, entonces:

$$\psi(\xi, \eta, \varphi) = F(\xi, \eta)(2\pi)^{-1/2} e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Lo cual es posible dado a que el hamiltoniano y el operador \hat{L}_z son conmutables. Para ver esto, véase que el operador \hat{L}_z tiene la forma:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Al evaluar el conmutador:

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$$

Entonces, como son conmutables, se puede seleccionar un conjunto completo de funciones propias de \hat{H} entre las funciones propias de \hat{L}_z (si los dos operadores hermitianos conmutan, se puede seleccionar un conjunto común de eigenfunciones completo para los dos (Levine, 2000:177). Las funciones propias de este operador se determinan de la siguiente manera:

$$\hat{L}_z \psi = a\psi$$

Es decir:

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = a\psi$$

Al resolver la ecuación diferencial, con ayuda del polinomio característico, se obtienen como resultado:

$$\psi = Ae^{\frac{ai}{\hbar}\varphi}$$

Es decir, sólo las primeras son propias de ese operador, mientras que las segundas no. Lo que justifica que se escoja $F_- = 0$.

Suponiendo separación de variables, entonces:

$$F(\xi, \eta) = L(\xi) \cdot M(\eta)$$

Así se obtiene:

$$\begin{aligned} (1 - \xi^2) \frac{L''}{L} - 2\xi \frac{L'}{L} - 2R\xi - \frac{m^2}{1 - \xi^2} - \frac{R^2 \xi^2}{2} E \\ = (1 - \eta^2) \frac{M''}{M} - 2\eta \frac{M'}{M} - \frac{m^2}{1 - \eta^2} - \frac{R^2 \eta^2}{2} E \end{aligned}$$

Nótese que cada lado de la ecuación es función de cada variable por separado, por lo que se puede igualar a una constante, que se puede denotar con A, para obtener las dos siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} (1 - \xi^2)L'' - 2\xi L' - \left(A + 2R\xi + \frac{m^2}{1 - \xi^2} + \frac{R^2 \xi^2}{2} E \right) L = 0 \\ (1 - \eta^2)M'' - 2\eta M' - \left(A + \frac{m^2}{1 - \eta^2} + \frac{R^2 \eta^2}{2} E \right) M = 0 \end{aligned}$$

Para comenzar, se demuestra que las soluciones para ambas ecuaciones sólo son aceptables para ciertos valores de A y que se pueden expresar en función de polinomios asociados de Legendre P_l^m por una serie infinita que converge rápidamente:

$$M(\eta) = \sum_s f_s P_{m+s}^m(\eta)$$

Por ejemplo, para el caso en que $R=2$ u.a. (que es la función de onda de energía más baja) se tiene:

$$M(\eta) = 1,145P_0(\eta) + 0,298P_2(\eta) + 0,011P_4(\eta) + \dots$$

Dado que para este estado $m=0$ y $P_l^0 = P_l$.

La ecuación en L también tiene soluciones que se expresan por series infinitas de rápida convergencia:

$$L(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{m}{2}} (\xi + 1)^\sigma e^{-p\xi} \sum_{t=1}^{\infty} g_t \left(\frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^t$$

Donde

$$\sigma = \frac{R}{p} - m - 1$$

$$p^2 = -\frac{R^2 E}{2}$$

Y g_t son coeficientes adecuados. Por ejemplo, en el caso de $R=2$ u.a. (la función de onda de energía más baja), se tiene:

$$L(\xi) = (\xi + 1)^{-0,093} e^{-1,485\xi} \left[1 + 0,0168 \left(\frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right) + 0,0004 \left(\frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^2 + \dots \right]$$

Los coeficientes g_t están dados por una fórmula de recurrencia y los valores aceptables de la energía E (los valores propios de la ecuación de Schrödinger) son obtenidos a partir de dicha fórmula. Estos valores solo se pueden obtener numéricamente para cada valor de R .

Para obtener la energía potencial del movimiento de los núcleos, se le suma a la energía electrónica la repulsión internuclear, que en unidades atómicas sería:

$$\epsilon(R) = E_e + \frac{1}{R}$$

A partir de esto se observa que $\epsilon(R)$ tiene un mínimo en $R=2,00$ u.a. (=1.058 Å) que corresponde a la distancia internuclear experimental. Para este valor de R , la energía electrónica del estado fundamental y la de repulsión internuclear son, -1,10263 y -0,50000 u.a., respectivamente. Así que la energía total de la molécula es:

$$\epsilon(R = 2,00) = -1,10263 + 0,5 = -0,60263 \text{ u. a.}$$

Suponiendo que al disociarse la molécula lo haría en un átomo de hidrógeno en su estado fundamental ($E_H = -0,5 \text{ u. a.}$) más un protón, entonces la energía de disociación teórica sería:

$$D_e = 0,60263 - 0,50000 = 0,10263 \text{ u. a. (= 2,793 eV)}$$

Que también está de acuerdo con el valor experimental (Fernández Núñez, 1991: Tomo 2, 99).

Aunque no se pudieron consultar los cálculos originales de Burrau, en las fuentes Roberts *et al* (1962) Wind (1965) y Schaad y Hicks (1970) se encuentra suficiente información al respecto. Para ver las funciones de onda normalizadas y energías de este sistema se puede ver Roberts *et al* (1962). El valor más exacto de la energía se encuentra en Wind (1965). El valor mínimo del potencial se puede ver en Schaad y Hicks (1970).

En realidad, se han propuesto dos soluciones para la ecuación de L, una por Jaffe y otra por Hylleraas. La presentada anteriormente es la propuesta de Jaffe (Chen *et al.*, 2005:34). En este artículo se puede ver una exposición más detallada del enlace molecular diatómico, además de ser la fuente más accesible que presenta toda la solución analítica de la molécula de Hidrógeno iónica.

Las ecuaciones tienen soluciones bien comportadas sólo si los parámetros A , m y p^2 tienen valores definidos. La ecuación para φ tiene la misma forma que la porción de φ de los esféricos armónicos (en forma compleja) y es bien comportada sólo si $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Es decir, el número cuántico asociado con el componente del momentum angular del orbital electrónico alrededor del eje entre los centro nucleares. Para el valor igual a 0 corresponde a que no hay rotación con respecto al eje, pero cuando no es 0 los dos signos representan la rotación en el sentido del reloj y en el sentido contrario con respecto al eje de enlace (aunque no se puedan distinguir los dos). Como se vio, la solución de las otras dos ecuaciones de separación de variables involucra a p^2 y a m^2 . Es decir, la energía sólo depende del valor absoluto de m . Cuando es mayor que 0 el valor de m , los niveles de energía deben ser doblemente degenerados. Los estados de H_2^+ se designan de la siguiente manera:

$$nl|m| = 1s\sigma_g, 2s\sigma_g, 2p\sigma_u, 2p\pi_u, \dots$$

Donde nl se refiere a los orbitales atómicos de un electrón al que se reducen los orbitales moleculares cuando R tiende a 0. La u y g se refieren a la simetría de inversión del orbital molecular. Las funciones de onda exactas de H_2^+ son los ejemplos más simples de orbitales

moleculares. En el tratamiento de Burrau estos orbitales surgieron como funciones con dos centros, comparado con los orbitales atómicos que sólo tienen un centro (Pilar, 1968:457-8).

Las soluciones presentan cierta similitud con los orbitales del átomo de Hidrógeno. Los orbitales moleculares pueden ser caracterizados por tres números cuánticos, n , l y m_l , de la misma manera que en los orbitales atómicos. Las restricciones son $n = 1, 2, 3, \dots$, $l = 1, 2, 3, \dots, n - 1$, y $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. Los números cuánticos n y l mantienen su significado al que poseen en los orbitales atómicos, mientras que el de m_l cambia. Mientras que antes representaba la orientación de un orbital con respecto a una dirección arbitraria, el número cuántico en la molécula de Hidrógeno iónica representa la misma cantidad con respecto a la dirección definida por la línea que se dibuja entre los dos protones, es decir, el eje intermolecular. Debido a esta diferencia se denota a m_l como λ cuando se habla de orbitales moleculares. Orbitales para los cuales $\lambda=0$ se denominan orbitales σ , que son simétricos con respecto al eje intermolecular y tienen un componente cero del momento angular con respecto a este eje. Orbitales con $\lambda = \pm 1$ se denominan orbitales π y los que son $\lambda = \pm 2$ son orbitales δ , que corresponden a una y dos unidades de momentum angular con respecto al eje intermolecular, respectivamente (Royer, 1968:78-9).

La mejor solución para la energía fue obtenida por Wind (1965:2371) que obtuvo una energía de -0.6026342 hartrees a una distancia de equilibrio de 2.00 bohr (1.06 Å). Un cálculo desarrollado por Fröman y Kinsey sin usar la aproximación de Born-Oppenheimer obtuvo resultados de energía de -0.596689 hartrees (Pilar, 1968:460).

El estado $1s\sigma_g$ muestra una alta densidad electrónica entre los dos núcleos, mientras que el estado $2p\sigma_u$ inestable muestra una aparente disminución de densidad electrónica. Los estados como el primero son

denominados estados de enlace, mientras que los segundos son denominados estados de antienlaces (Pilar, 1968:460).

C. Cálculos

Para comenzar, se tiene que todos los enlaces químicos, de cualquier tipo, pueden ser racionalizados en términos de energía de estabilización (energía de enlace) y de todas las distancias interatómicas de enlace (longitud de enlace) (Nahum *et al*, 2008:1682). Así que en este caso se trabajará con los datos recopilados en el Cuadro No.2 para verificar la validez y exactitud de los resultados computacionales obtenidos de este sistema en particular.

Cuadro No.2 Energía y longitud de enlace teórico y experimental encontrados en la literatura de H_2^+ .

	Energía (hartree)	Longitud de enlace (Å)
Teórico	-0.6026342	1.058
Experimental	-----	1.060 ± 0.005

(Pilar, 1968:460).

En este caso, se decidió trabajar con los métodos HF, MP2, B3LYP y QCISD, usando las bases STO-3G, STO-6G, 3-21G, 6-21G, 6-31G, 6-311G, 6-31G**, D95 y cc-pV5Z. Los métodos escogidos representan al tipo de método existente ya sea Hartree-Fock, de perturbaciones, de configuración de interacciones y de DFT, para poder tener una visión clara de la diferencia en los resultados entre cada metodología. Lo mismo selección se usó para las funciones de base, tratando de tener un ejemplo de cada tipo de función de base además de usar las más populares.

Para cada método-base que se tuvo, se creó un archivo como el que se muestra en el Cuadro No.3 que es el que requiere Gaussian03 para realizar los cálculos (ver Apéndice). Lo que se pidió de primero es una optimización de la geometría, introduciendo como geometría de prueba una cercana a los valores experimentales, así reducir el tiempo de

cálculo. Luego de correr dicho archivo en el programa, se obtuvieron los resultados en la forma que se muestra en el Cuadro No.4.

Cuadro No.3 Input usado para la molécula H_2^+ en el programa Gaussian03.

```
%chk=run1.chk
# MP2/6-311G Opt

Hydrogen Molecule Ion

1 2
H1
H2      H1      1.
```

Cuadro No.4 Output obtenido del programa Gaussian03 para la molécula H_2^+ .

```
1|1|UNPC-UNK|FOpt|UMP2-FC|6-311G|H2(1+,2)|PCUSER|26-Apr-2009|0||# MP2/6-311G
OPT||Hydrogen Molecule Ion||1,2|H,0.,0.,-
0.5293614735|H,0.,0.,0.5293614735||Version=IA32W-G03RevC.02|State=2-SGG|HF=-
0.590479|MP2=-0.590479|PUHF=-0.590479|PMP2-0=-0.590479|S2=0.75|S2-
1=0.75|S2A=0.75|RMSD=5.765e-014|RMSF=9.764e-006|Dipole=0.,0.,0.|PG=D*H
[C*(H1.H1)]||@

Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 26.0 seconds.
File lengths (MBytes): RWF= 11 Int= 0 D2E= 0 Chk= 5 Scr=
1
Normal termination of Gaussian 03 at Sun Apr 26 14:53:11 2009.
```

Los resultados obtenidos se encuentran en los Cuadros Nos.5-8. En cada cuadro se presenta los resultados de energía, longitud de enlace y tiempo de cálculo requerido para cada método usado, mostrando los resultados de todas las bases consideradas.

Cuadro No.5 Resultados obtenidos para la molécula H_2^+ usando el método de Hartree-Fock.

Base	Energía (hartree)	Longitud de enlace (Å)	Tiempo de cálculo (seg)
STO-3G	-0.58269665	1.06060	22s
STO-6G	-0.58636909	1.05849	13s
3-21G	-0.58315107	1.05524	13s
6-21G	-0.58315107	1.05524	13s
6-31G	-0.58408231	1.04105	13s
6-311G	-0.59047901	1.05872	21s
6-31G(d,p)	-0.59449883	1.03095	20s
D95	-0.58638732	1.05057	13s
CC-pV5Z	-0.60262016	1.05696	3m12s

Cuadro No.6 Resultados obtenidos para la molécula H_2^+ usando el método MP2.

Base	Energía (hartree)	Longitud de enlace (Å)	Tiempo de cálculo (seg)
STO-3G	-0.58269665	1.06060	35s
STO-6G	-0.58636909	1.05849	17s
3-21G	-0.58315107	1.05524	20s
6-21G	-0.58315107	1.05524	14s
6-31G	-0.58408231	1.04105	17s
6-311G	-0.59047901	1.05872	26s
6-31G(d,p)	-0.59449883	1.03095	16s
D95	-0.58638732	1.05057	15s
CC-pV5Z	-0.60262016	1.05696	6m28s

Cuadro No.7 Resultados obtenidos para la molécula H_2^+ usando el método B3LYP.

Base	Energía (hartree)	Longitud de enlace (Å)	Tiempo de cálculo (seg)
STO-3G	-0.59607403	1.13697	13s
STO-6G	-0.60006085	1.13643	14s
3-21G	-0.59651540	1.12908	15s
6-21G	-0.59651540	1.12908	15s
6-31G	-0.59815085	1.11417	14s
6-311G	-0.60240478	1.12549	15s
6-31G(d,p)	-0.60511550	1.09363	15s
D95	-0.59990309	1.12123	15s
CC-pV5Z	-0.61060443	1.11401	4m3s

Cuadro No.8 Resultados obtenidos para la molécula H_2^+ usando el método QCISD.

Base	Energía (hartree)	Longitud de enlace (Å)	Tiempo de cálculo (seg)
STO-3G	-0.58269665	1.06060	21s
STO-6G	-0.59636909	1.05849	15s
3-21G	-0.58315107	1.05524	19s
6-21G	-0.58315107	1.05524	17s
6-31G	-0.58408231	1.04105	17s
6-311G	-0.59047901	1.05872	17s
6-31G(d,p)	-0.59449883	1.03095	19s
D95	-0.58638732	1.05057	17s
CC-pV5Z	Error		

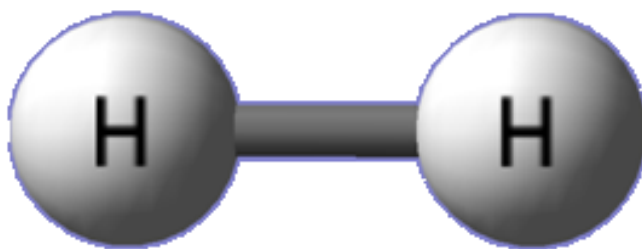
Para comenzar, se ve que los resultados obtenidos por los métodos HF, MP2 y QCISD son iguales, lo que significa que la simpleza del

sistema hace que ambos métodos sean equivalentes y el método de perturbaciones y el de configuración de interacciones no le añade nada al método de HF. Para estos tres, el valor más cercano a la energía teórica fue el que usó la función de base más compleja, la CC-pV5Z, pero que también fue el sistema que más recurso computacional requirió. Además, en el caso del método QCISD, el procedimiento marcó un error, probablemente debido a que la base utilizada era demasiado grande para el método. El sistema que más se acercó a la longitud de enlace teórica fue el que usó como función de base a 6-311G, lo que muestra que las funciones de base de valencia dividida representan de mejor manera esta molécula. Pero tomando en cuenta ambos factores y el tiempo de cómputo, se establece que la función de base 6-311G da los mejores resultados.

En el caso del método de B3LYP se obtuvieron buenos valores de energía en mucho menor tiempo, pero pésimos valores de la longitud de enlace. Lo cual se deba probablemente a que se está trabajando con densidades electrónicas y funcionales que han sido ajustados para obtener resultados energéticos cercanos a los experimentales, sin necesariamente estar fundamentados teóricamente.

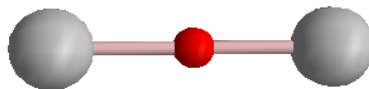
En la Figura No.5 se muestra el diagrama del sistema H_2^+ calculado por MP2/6-311G usando el programa GaussView donde se usan radios de van der Waals para representar a los átomos, donde se puede ver el enlace covalente formado.

Figura No.5 Diagrama del enlace en la molécula H_2^+ dibujado por GaussView.



D. AIM

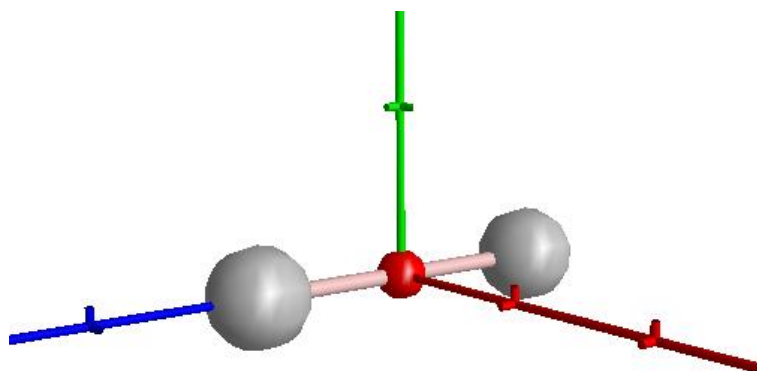
Figura No.6 Estructura del sistema H_2^+ analizado por AIM200 donde se observa el punto crítico de enlace.



Debido a que el método MP2 es el más utilizado para optimizar geometrías, se decidió usar éste con la función de base 6-311G para obtener la densidad electrónica para estudiar con el programa AIM2000. Véase el Apéndice para ver el procedimiento que se sigue para obtener la densidad electrónica con Gaussian03 y para analizarla con AIM2000.

Al analizar la densidad electrónica del sistema, se encontraron dos atractores nucleares (correspondientes a los núcleos), con rango y firma (3,-3), y un punto crítico de enlace entre ellos, con rango y firma (3,-1), tal como lo muestran las Figuras No.6 y No.7. Además, se encontró una ruta de enlace que unía a los núcleos con el punto crítico de enlace, lo que confirmaría la existencia de un enlace en esta molécula.

Figura No.7 Estructura del sistema H_2^+ analizado por AIM200 junto con las coordenadas cartesianas, donde se observa el punto crítico de enlace.



Cuadro No.9 Valores de las propiedades del punto crítico de enlace de la molécula H_2^+ .

ρ_b	7.39228130e-002
L_b	4.45539824e-002

Al analizar los datos específicos del punto crítico de enlace, véase Cuadro No.9, se obtuvieron los valores de que confirman el carácter covalente del enlace, al tener un valor positivo de L_b y un valor de la densidad electrónica cercana a 10^{-1} u.a. Además, en las Figuras 8 y 9 se muestran los diagramas de contorno y de rutas de gradiente, respectivamente, del sistema, donde se puede ver claramente cómo la densidad electrónica muestra la formación del enlace con un solapamiento marcado entre las densidades electrónicas de ambos núcleos.

Es decir, AIM permitió confirmar la existencia de un enlace covalente para la molécula de Hidrógeno iónica a partir de la densidad electrónica obtenida por cálculos computacionales. Además, que ejemplifica de una muy buena manera muchos de los aspectos que considera la teoría, como se ve en las Figuras No. 8 y 9.

Figura No.8 Líneas de contorno de la densidad electrónica para la molécula H_2^+ junto con los puntos críticos y la ruta de enlace.

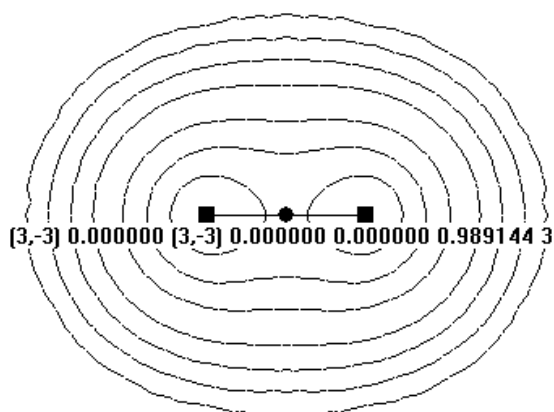
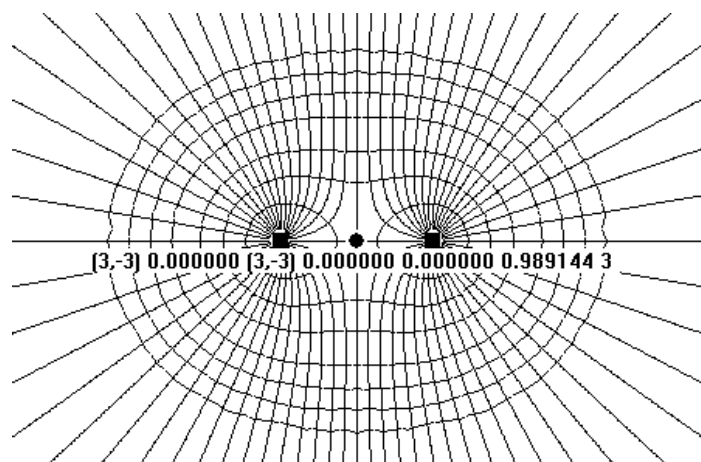


Figura No.9 Líneas de contorno junto con las rutas de gradiente de la densidad electrónica para la molécula H_2^+ junto con los puntos críticos y la ruta de enlace.



E. EL ENLACE He₂

«THE MOLECULAR CHALLENGE

Sir Ethylene, to scientists fair prey,
(Who dig and delve and peek and push and pry,
And prove their findings with equations sly)
Smoothed out his ruffled orbitals, to say:
“I stand in symmetry. Mine is a way
Of mystery and magic. Ancient, I
Am also deemed immortal. Should I die,
Pi would be in the sky, and Judgement Day
Would be upon us. For all things must fail,
That hold our universe together, when
Bonds such as bind me fail, and fall asunder.
Hence, stand I firm against the endless hail
Of scientific blows. I yield not.” Men
And their computers stand and stare and wonder.»
- W.G. Lowe (Lowe, 1978:VII).

A. Introducción

Esta molécula consiste en dos átomos de Helio (es decir cuatro protones y cuatro neutrones en total) que interactúan por medio de los 4 electrones, dos de cada átomo individual. Esta molécula se puede trabajar con la teoría de orbitales moleculares. Los primeros dos irían al orbital molecular de enlace $1\sigma_g$ (o $1s\sigma$), pero el tercer y cuarto electrón irían al $1\sigma_u$ (o $1s\sigma^*$) que es un orbital molecular de antienlace. Como los efectos de antienlace predominan ligeramente, se predice que la molécula He₂ no puede existir en el estado de más baja energía, de forma estable. Siguiendo con esta teoría, se puede ver que un estado excitado se puede formar cuando un electrón se promueve del MO de antienlace al siguiente de enlace. Esta especie tiene una existencia de 10^{-4} s hasta que hace una transición a su nivel fundamental inestable. Sin embargo, dos átomos de Helio pueden atraerse débilmente por medio de fuerzas de van der Waals o de dispersión de London, formando un enlace débil (Lohr y Blinder, 2007:860 y Magnasco, 2004:431).

Las fuerzas débiles atractivas de van der Waals entre moléculas polar-polar y polar-no polar fueron explicadas por Keesom y Debye en los comienzos de los años 1920s como atracciones dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido. En 1927 Wang hizo cálculos cuánticos aproximados de la atracción de largo alcance entre dos átomos de hidrógeno y encontró una variación de la energía del potencial con respecto a la distancia de la inversa a la sexta bohr (Anderson et al, 1993: 345-6). Los primeros estudios teóricos de los dimeros de Helio datan a 1928 por Slater que obtuvo la curva potencial para la interacción de dos átomos de Helio al combinar las fuerzas repulsivas de un cálculo de Heitler-London con las fuerzas atractivas estimadas por los resultados de Wang, con lo que estimó la energía de enlace de van der Waals a 8.9K y una distancia internuclear de 5.6 bohr. Recientemente el potencial de interacción de He-He ha sido mapeado de forma precisa con una combinación de datos experimentales y computaciones *ab initio*. Este potencia predice tener un mínimo en 10.9K a una separación nuclear de 5.61 bohrs (2.97 Å). El potencial del He₂ puede soportar solamente un estado rotacional-vibracional enlazado ($\nu = 0, J = 0$) con una energía aproximada de (-1.176 mK). La energía de disociación de la molécula en su estado rotacional-vibracional es menor que la profundidad del pozo de potencial por un factor de 10^{-4} . Es decir, el estado de enlace está bastante cercano al estado de disociación, por lo que el enlace es tan débil que la rotación excitada de la molécula resulta en la disociación. La distancia intermolecular media para el He₂ calculada resulta ser de $\langle r \rangle \approx 54.6\text{Å}$. Esto hace a la molécula He₂ la molécula diatómica más grande conocida, como la más débil enlazada (Lohr y Blinder, 2007:860-1).

A pesar de esto el dímero He₂ fue identificado definitivamente por primera vez por Gentry y trabajadores en 1993, usando ionización de impacto de electrón en un haz pulsado de helio a alta presión con temperaturas tan bajas como 0.3 mK. Schöllkopf y Toennies en 1994 detectaron los dimeros por difracción de un haz de átomos de Helio (Lohr y Blinder, 2007:860).

Además, artículos en los últimos años han presentado diseños experimentales donde han sido detectadas moléculas de He₂. En uno de ellos se habla de eventos de radiación ionizante en helio líquido que producen moléculas He₂ inestables en los estados singuletes y tripletes. La molécula en estado singulete decae radioactivamente en unos pocos nanosegundos, pero la molécula en estado triplete es metaestable debido a que la transición radioactiva al estado fundamental de dos átomos libres requiere un cambio de espín altamente prohibido (Rellergert *et al*, 2008:1). Además, experimentos en los años 1950s y 1960s mostraron que el superfluido helio titila brillantemente en el extremo ultravioleta cuando es expuesto a radiación ionizante y que se crea un gran número de excitaciones de vida larga. Espectroscopía detallada de electrón-excitado del superfluido helio mostró que ambos efectos se deben a la producción efectiva de moléculas excimeras de He₂, particularmente en estados singulete y triplete, que producen el titeo y las excitaciones de vida larga, respectivamente (McKinsey *et al*, 2005:1).

Los resultados experimentales son consistentes con los mejores resultados teóricos que dan un mínimo del potencial de -10.96 ± 0.02 K relativo a los átomos separados, una separación de equilibrio de 2.97 Å y un simple estado de enlace con energía de -0.001 K relativo a los átomos separados. La función de onda vibracional se extiende sobre un largo rango de separación internuclear, haciendo a la molécula He₂ una molécula de largo rango incluso en su estado fundamental (Luo *et al*, 1993:9687).

El mejor resultado teórico da como separación de equilibrio a 2.9695 Å, una energía de enlace de -1.176 mK, una energía electrónica de -5.8074386 ± 0.0000003 hartrees y el valor esperado de la coordenada radial de 54.6 Å. Con este valor, el dimero de Helio es la molécula diatómica más grande en estado fundamental (Luo *et al*, 1993:9689).

B. Cálculos

Se trabajó de la misma manera que para la molécula de H_2^+ así que en el Cuadro No.10 se muestran las energías y longitudes de enlace de la molécula He_2 encontrados en la literatura, para poder verificar la validez y exactitud de los resultados computacionales obtenidos.

Cuadro No.10 Energía y longitud de enlace teórico y experimental encontrados en la literatura de He_2 .

	Energía (hartree)	Longitud de enlace (Å)
Teórico	-5.8074836	2.9695
Experimental	-----	2.97

(Luo et al, 1993:9689).

De la misma manera que el sistema anterior, se trabajó con los métodos HF, MP2, B3LYP y QCISD, usando las bases STO-3G, STO-6G, 3-21G, 6-21G, 6-31G, 6-311G, 6-31G**, D95 y cc-pV5Z. El archivo utilizado para cada método-base que se tuvo se muestra en el Cuadro No.11 y luego de optimizar la geometría (introduciendo como geometría de prueba una cercana a los valores experimentales para reducir el tiempo de cálculo) se obtuvieron los resultados que se muestran en el Cuadro No.12.

Cuadro No.11 Input usado para la molécula He_2 en el programa Gaussian03.

```
%chk=run2.chk
# B3LYP/6-31G** Opt

Helium Molecule

0 1

He1
He2 He1 3.
```

Cuadro No.12 Output obtenido del programa Gaussian03 para la molécula He₂.

```

1|1|UNPC-UNK|FOpt|RB3LYP|6-31G(d,p)|He2|PCUSER|27-Apr-2009|0||# B3LYP/6-31G**
OPT||Helium Molecule||0,1|He,0.,0.,-
1.526885655|He,0.,0.,1.526885655||Version=IA32W-G03RevC.02|State=1-SGG|HF=-
5.8140709|RMSD=6.355e-009|RMSF=1.018e-006|Dipole=0.,0.,0.|PG=D*H
[C*(He1.He1)]||@

Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 13.0 seconds.
File lengths (MBytes): RWF= 11 Int= 0 D2E= 0 Chk= 4 Scr=
1
Normal termination of Gaussian 03 at Mon Apr 27 02:02:16 2009.

```

Los resultados obtenidos se encuentran en los Cuadros Nos.13-16. En cada cuadro se presenta los resultados de energía, longitud de enlace y tiempo de cálculo requerido para cada método usado.

Cuadro No.13 Resultados obtenidos para la molécula He₂ usando el método de Hartree-Fock.

Base	Energía (hartree)	Longitud de enlace (Å)	Tiempo de cálculo (seg)
STO-3G	-5.61556718	3.31878	39s
STO-6G	-5.69258333	3.47837	23s
3-21G	-5.67136028	3	7s
6-21G	-5.67136028	3	7s
6-31G	-5.71032200	3.15995	17s
6-311G	-5.71979260	3.44209	37s
6-31G(d,p)	-5.71032062	3	8s
D95	-5.71032200	3.15995	15s
CC-pV5Z	-5.72324903	3.63879	3m52s

Cuadro No.14 Resultados obtenidos para la molécula He₂ usando el método MP2.

Base	Energía (hartree)	Longitud de enlace (Å)	Tiempo de cálculo (seg)
STO-3G	Error		
STO-6G	Error		
3-21G	-5.69435366	3	44s
6-21G	-5.69435366	3	13s
6-31G	-5.73272262	3.15991	20s
6-311G	-5.74560611	3.32059	55s
6-31G(d,p)	-5.76128307	3	14s
D95	-5.73272262	3.15991	18s
CC-pV5Z	-5.79607477	3.24048	16m21s

Cuadro No.15 Resultados obtenidos para la molécula He₂ usando el método B3LYP.

Base	Energía (hartree)	Longitud de enlace (Å)	Tiempo de cálculo (seg)
STO-3G	-5.70545237	3.56263	59s
STO-6G	-5.78412180	4.03488	48s
3-21G	-5.77199246	3.13960	21s
6-21G	-5.77199246	3.13960	16s
6-31G	-5.81406970	3.06568	13s
6-311G	-5.82602235	3.11468	16s
6-31G(d,p)	-5.81407088	3.05377	13s
D95	-5.81406970	3.06568	13s
CC-pV5Z	-5.83025928	4.05579	3m35s

Cuadro No.16 Resultados obtenidos para la molécula He₂ usando el método QCISD.

Base	Energía (hartree)	Longitud de enlace (Å)	Tiempo de cálculo (seg)
STO-3G	Error		
STO-6G	Error		
3-21G	-5.67136028	3	6s
6-21G	-5.67136028	3	7s
6-31G	-5.71032208	3.30264	24s
6-311G	-5.71979234	3.32071	21s
6-31G(d,p)	-5.71032062	3	8s
D95	-5.71032208	3.30264	25s
CC-pV5Z	Error		

Para comenzar, en este sistema si se tuvieron resultados diferentes para los 4 métodos utilizados. En HF (Cuadro No.13), conforme se mejoró la base se obtuvieron resultados de energía más cercanos a los esperados, pero las longitudes de enlace no estuvieron cercanas. El uso de métodos de perturbación (Cuadro No.14) mejoraron los valores de energía en una mejor manera que la configuración de interacciones (Cuadro No.16), sin embargo, ninguno de los dos logró mejorar la longitud de enlace. Esto simplemente muestra que el algoritmo usado para la optimización probablemente no sea tan sensible como para poder determinar el mínimo del potencial. En algunos casos se quedó con la longitud de enlace prueba que se colocó, sin hacer ningún tipo de optimización (en los casos en que la longitud de enlace se quedó como 3).

Los valores más cercanos a los teóricos y experimentales son realizados por B3LYP (Cuadro No.15). En este caso se puede ver que los valores de energía fueron mejorando conforme se mejoró la función de base, hasta el punto en que los valores se pasaron del valor teórico. En este caso el mejor resultado fue para la función de base D95. Aunque el valor más cercano al teórico y experimental de la longitud de enlace fue el de la función de base 6-31G(d,p). Esto indicaría que el enlace utiliza mucha polarización y necesita diferentes orbitales para los electrones de valencia. Pero a pesar de ello, el valor obtenido no es muy cercano al teórico teniendo un porcentaje de error de 2.8%, lo cuál es muy alto dado la simpleza del sistema. La razón por la cuál este método arrojó mejores valores pudiera ser debido a que el funcional está más ajustado para trabajar con este sistema y los otros métodos no funcionan muy bien al tratar con un enlace que es algo atípico e inusual.

Además, la razón por la cuál los cálculos no fueron tan exactos como en el sistema anterior se debe al denominado error de superposición de funciones de base (en inglés basis-set superposition error, BSSE). Esto se debe a que cuando se acercan los átomos de dos moléculas que interactúan, sus funciones de base se solapan. La función básica de cada componente es influenciada por las funciones de los componentes cercanos, lo que llevan a que la función de base se incrementa, lo que introduce un error. Es decir, en el cálculo se considera un orbital molecular cuando en realidad para dicho sistema sólo existen orbitales atómicos. En 1973 Liu y McLean reportaron el primero de tres cálculos extensivos de la interacción Helio-Helio. Reconocieron la importancia extraordinaria del error de superposición de función de base (basis set superposition error) en los cálculos para dicho sistema e introdujeron el término a la literatura de la mecánica cuántica en el artículo de 1973 (Anderson *et al*, 1993:347). Básicamente lo que significa es que la interacción de van der Waals no permitiría que los electrones de los átomos separados interactúen con los orbitales del otro

átomo, cosa que sí se realiza en los cálculos computacionales. Es por eso que los valores obtenidos no son tan buenos como en el sistema de la molécula de Hidrógeno iónica.

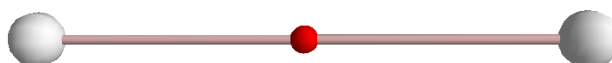
En la Figura No.10 se muestra el diagrama del sistema He_2 calculado por B3LYP/6-31G(d,p) usando el programa GaussView. Donde se observa la gran separación entre los núcleos, comparado con el tamaño de cada átomo (según los radios de van der Waals).

Figura No.10 Diagrama del enlace en la molécula He_2 dibujado por GaussView.



C. AIM

Figura No.11 Estructura del sistema He_2 analizado por AIM2000 donde se observa el punto crítico de enlace.

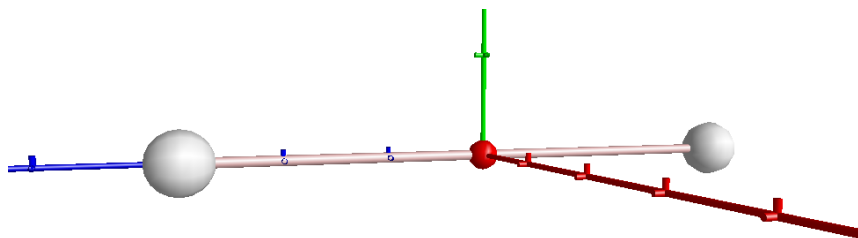


Debido a que la longitud de enlace obtenida con la función de base 6-31G(d,p) es mucho más cercana al valor real y los valores de energía obtenidos para D95 y 6-31G(d,p) son casi similares, se decidió usar el modelo químico B3LYP/6-31G(d,p) para obtener la densidad electrónica para estudiar con el programa AIM2000.

Al analizar la densidad electrónica del sistema, se encontraron dos atractores nucleares (correspondientes a los núcleos), con rango y firma (3,-3), y un punto crítico de enlace entre ellos, con rango y firma (3,-1), tal como lo muestran las Figuras No.11 y No.12. Además, se encontró

una ruta de enlace que unía a los núcleos con el punto crítico de enlace, lo que confirmaría la existencia de un enlace en esta molécula.

Figura No.12 Estructura del sistema He₂ analizado por AIM200 junto con las coordenadas cartesianas, donde se observa el punto crítico de enlace.



Cuadro No.17 Valores de las propiedades del punto crítico de enlace de la molécula He₂.

ρ_b	6.14718128e-004
L_b	-1.27832339e-003

Al analizar los datos específicos del punto crítico de enlace, véase Cuadro No.17, se obtuvieron los valores de que confirman el carácter de un enlace débil del tipo de van der Waals, es decir, de capa cerrada. Esto porque se tiene un valor negativo de L_b y un valor de la densidad electrónica menor a 10^{-2} u.a. Además, en las Figuras 13 y 14 se muestran los diagramas de contorno y de rutas de gradiente, donde aparece las posiciones de los núcleos, el punto crítico de enlace y la ruta de enlace entre los núcleos y el punto crítico de enlace.

Figura No.13 Líneas de contorno de la densidad electrónica para la molécula He₂ junto con los puntos críticos y la ruta de enlace.

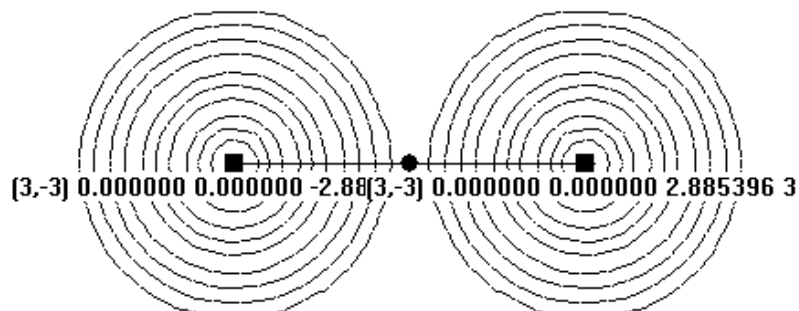
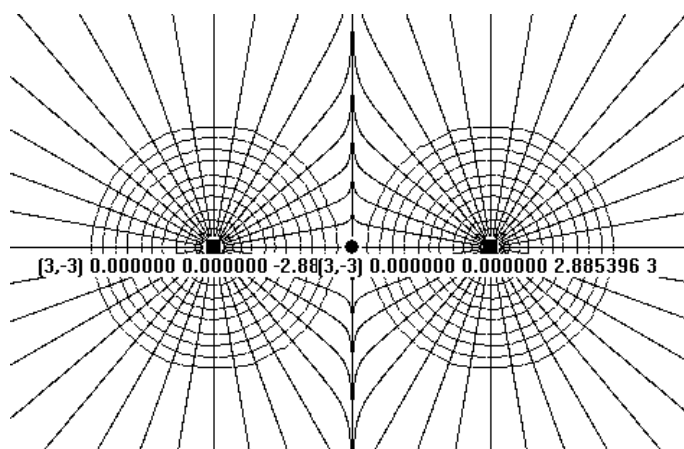


Figura No.14 Líneas de contorno junto con las rutas de gradiente de la densidad electrónica para la molécula He₂ junto con los puntos críticos y la ruta de enlace.



Nótese que si se comparan las Figuras No.13 y 14 con las Figuras No.8 y 9, se ve la gran diferencia que se presenta en ambos sistemas, lo cual mostraría la diferencia entre un enlace covalente (donde se ve el solapamiento de la densidad electrónica y la clara unión de los átomos) con un enlace débil de van der Waals (donde los átomos sólo parecen interactuar de forma muy lejana y sin solapamiento de la densidad electrónica).

De esta forma vemos que AIM permitió confirmar la presencia de un enlace en esta molécula, de la misma manera que lo hizo con el enlace en la molécula de Hidrógeno iónica, además de poder caracterizar el tipo de enlace por medio de la densidad electrónica y del Laplaciano en el punto crítico.

VIII. CONCLUSIONES

«Pasado mañana seré otro,
mi vida se hará triunfante,
todas mis cualidades reales de inteligente, leído y práctico
quedarán convocadas por decreto.

[...]

El porvenir...

Sí, el porvenir.»

- Aplazamiento, Álvaro de Campos [Fernando Pessoa] (1928).

La química cuántica presenta las bases y las herramientas de los modelos con los cuales se estudian el enlace químico, dado que presenta una teoría matemática para estudiar a los constituyentes de los átomos y las moléculas. Dentro de la solución del átomo de Hidrógeno surge el concepto de orbital, el cuál es el elemento fundamenta de las teorías de enlace. A pesar de ello, este concepto, junto con el concepto relacionado de configuraciones electrónicas, no existen dentro de la interpretación estricta de la mecánica cuántica, sólo son aproximaciones o artefactos de una teoría en particular, que son usados en la química dada su utilidad.

Dentro de la teoría del enlace químico, existen dos modelos diferentes que fueron desarrollados casi simultáneamente, la teoría de enlace de valencia (VB) y la teoría de orbitales moleculares (MO). Históricamente, ambas han sido preferidas en diferentes tiempos, teniendo su prioridad hoy en día MO. En realidad, ambas son aproximaciones serias a la ecuación de Schrödinger correcta de sistemas moleculares, difiriendo sólo en el conjunto de aproximaciones usadas para generar la función de onda. Además, debe mencionarse que teorías cuánticas sofisticadas desarrolladas para calcular energías y propiedades moleculares hoy en día, incorporan propiedades de ambas teorías. Lo que tienen en común ambas teorías son los procedimientos para calcular la estructura molecular y propiedades a partir de funciones de onda de prueba, que pueden o no ser eigenfunciones del hamiltoniano correcto.

Debido a sus naturalezas, la teoría de enlace de valencia es una mejor y superior descripción de los estados de menor energía electrónica, pero se vuelve demasiado compleja para la descripción de estados excitados, caso contrario de la teoría de orbitales moleculares. En su forma simple la función de orbitales moleculares subestima la correlación electrónica, al decir que las estructuras en que ambos electrones están en el mismo átomo tienen la misma probabilidad que las estructuras con electrones en cada átomo. La función de enlace de valencia sobreestima la correlación electrónica, al decir que no hay contribución de las estructuras de ambos electrones en un átomo. En la teoría de orbitales moleculares, la correlación electrónica puede ser introducida por interacción de configuración. En el método de enlace de valencia la correlación electrónica puede ser reducida al introducir resonancia iónica-covalente. Al final se observa que si se siguen ambos métodos en sus formas completas, se obtienen los mismos resultados, por ejemplo al considerar el caso de H_2 que un tratamiento de enlace de valencia con inclusión de términos iónicos es lo mismo que un tratamiento de orbitales moleculares con interacción de configuraciones.

Usando la teoría de orbitales moleculares se puede dar una explicación mecánico-cuántica de la estabilidad del enlace químico, como lo realizó Ruedenberg en 1962 que observó que la estabilización en la formación del enlace covalente se debe a una disminución de la energía cinética relacionada con la deslocalización del movimiento electrónico y no tanto por una naturaleza electroestática. Al final se observa que la formación de enlace se da por la competencia entre deslocalización y contracción orbital. Inicialmente los átomos se acercan entre ellos, lo que disminuye la energía cinética por la deslocalización. La contracción orbital surge mucho después cuando la molécula está cercana a su configuración de equilibrio.

No obstante este éxito de la teoría del enlace, ha surgido una controversia de la estructura molecular, la cual se refiere a que Woolley y otros autores sugieren que dicho concepto de estructura molecular (pensando en longitudes rígidas entre núcleos, entre otras cosas) es nada más que una metáfora que no tiene realidad objetiva en el nivel mecánico cuántico, la cual es introducida de forma más o menos artificial en los cálculos al realizar la aproximación de Born-Oppenheimer. La mayoría de químicos reaccionan con completa incredulidad indicando la gran cantidad de evidencia que hay de la estructura que viene de estudios espectroscópicos y otros estructurales. Incluso llegan a sugerir que si la estructura molecular es un artefacto, el problema está en la mecánica cuántica. Interesantemente, un filósofo de la ciencia ha tomado el lado de la visión química tradicional en mantener la realidad de la estructura molecular aunque parece ser que este debate está lejos de ser resuelto. Lo importante de ver es que los orbitales podrán quedarse por mucho tiempo hasta que sean reemplazados por un objeto que permita ajustar eficientemente los datos experimentales de la espectroscopía electrónica y las formas moleculares.

Por aparte, la mecánica cuántica da paso a la química computacional con la cual se investigan problemas químicos beneficiándose de la aplicación de las computadoras. Y junto con ello se agrega la teoría de “Átomos en Moléculas” que provee de una definición clara y rigurosa de un átomo en una molécula, además de poder definir y caracterizar enlaces en moléculas, por lo que ambas son herramientas en el estudio de sistemas moleculares.

En la solución analítica de la molécula de Hidrógeno iónica se obtienen las funciones de onda del electrón como funciones con dos centros, lo cual se asemeja a la noción de la teoría de orbitales moleculares, que se refiere a la combinación lineal de orbitales atómicos. Además, las soluciones presentan cierta similitud con los orbitales del átomo de Hidrógeno dado que pueden ser caracterizados por tres

números cuánticos de la misma manera que en los orbitales atómicos. Los números cuánticos n y l mantienen su significado al que poseen en los orbitales atómicos, mientras que el otro cambia. Si antes representaba la orientación de un orbital con respecto a una dirección arbitraria, el número cuántico en la molécula de Hidrógeno iónica representa la misma cantidad con respecto a la dirección definida por la línea que se dibuja entre los dos protones, es decir, el eje intermolecular.

Por último, dentro de la solución analítica aparecen dos estados, los cuales se asemejan al concepto de orbital de enlace y orbital de antienlace de la teoría de orbitales moleculares. Esto indica que conceptualmente la teoría de MO está más cercana a la solución real del sistema, la cuál la hace preferible en cálculos donde se quiera seguir con ideas propias de la mecánica cuántica. No obstante, la teoría de VB provee de buenos resultados (alejados a ideas propias de la mecánica cuántica) con ideas cercanas a la intuición del químico.

Para los cálculos de ambos sistemas, H_2^+ y He_2 , se vio que ambos se podrían racionalizar en términos de energía de estabilización (energía de enlace) y de todas las distancias interatómicas de enlace (longitud de enlace) los cuales fueron los parámetros que se estudiaron computacionalmente. En este caso, se decidió trabajar con los métodos HF, MP2, B3LYP y QCISD, usando las bases STO-3G, STO-6G, 3-21G, 6-21G, 6-31G, 6-311G, 6-31G**, D95 y cc-pV5Z.

Debido a la simpleza del sistema H_2^+ , los métodos HF, MP2 y QCISD son iguales o equivalente (es decir, los últimos dos no agregan nada al primero). El valor más cercano a la energía teórica fue el que usó la función de base más compleja, la CC-pV5Z, pero que también fue el sistema que más recurso computacional requirió. El sistema que más se acercó a la longitud de enlace teórica fue el que usó como función de base a 6-311G, lo que muestra que las funciones de base de valencia dividida representan de mejor manera esta molécula. Pero tomando en

cuenta ambos factores y el tiempo de cómputo, el mejor resultado fue con la función de base 6-311G para este sistema. En el caso del método de B3LYP se obtuvieron buenos valores de energía en mucho menor tiempo, pero pésimos valores de la longitud de enlace.

Usando el método de MP2 y la función de base que arrojó mejores resultados, 6-311G, se analizó la densidad electrónica bajo las ideas de AIM. Se encontraron dos atractores nucleares (correspondientes a los núcleos) y un punto crítico de enlace entre ellos, además de encontrar una ruta de enlace que unía a los núcleos con el punto crítico de enlace, lo que confirma la existencia de un enlace en esta molécula. Dicho enlace fue estudiado para confirmar el carácter covalente del mismo. Es decir, AIM permitió confirmar la existencia de un enlace covalente para la molécula de Hidrógeno iónica a partir de la densidad electrónica obtenida por cálculos computacionales.

En el caso de He_2 , se tuvieron resultados diferentes para los 4 métodos utilizados. En HF, conforme se mejoró la base se obtuvieron resultados de energía más cercanos a los esperados, pero las longitudes de enlace no estuvieron cercanas. El uso de métodos de perturbación mejoraron los valores de energía en una mejor manera que la configuración de interacciones, sin embargo, ninguno de los dos logró mejorar la longitud de enlace. Los valores más cercanos a los teóricos y experimentales fueron obtenidos por B3LYP. En este caso se puede ver que los valores de energía fueron mejorando conforme se mejoró la función de base. El mejor resultado fue para la función de base D95. Aunque el valor más cercano al teórico y experimental de la longitud de enlace fue el de la función de base 6-31G(d,p). Esto indicaría que el enlace utiliza mucha polarización y necesita diferentes orbitales para los electrones de valencia. La razón por la cual los cálculos no fueron tan exactos se debe al denominado error de superposición de funciones de base (BSSE).

Por los resultados obtenidos se decidió usar el modelo químico B3LYP/6-31G(d,p) para obtener la densidad electrónica para estudiar con el programa AIM2000. Así, se encontraron dos atractores nucleares (correspondientes a los núcleos) y un punto crítico de enlace entre ellos, además de encontrar una ruta de enlace que unía a los núcleos con el punto crítico de enlace, lo que también confirma la existencia de un enlace en esta molécula. Dicho punto crítico fue estudiado para confirmar el carácter de un enlace débil del tipo de van der Waals, es decir, de capa cerrada.

Además, los diagramas de contorno y de rutas de gradiente muestran la diferencia entre un enlace covalente (donde se ve el solapamiento de la densidad electrónica y la clara unión de los átomos) con un enlace débil de van der Waals (donde los átomos sólo parecen interactuar de forma muy lejana y sin solapamiento de la densidad electrónica).

De esta forma vemos que AIM permitió confirmar la presencia de un enlace en He_2 (lo cual ha sido confirmado experimentalmente recientemente), de la misma manera que lo hizo con el enlace en la molécula de Hidrógeno iónica, además de poder caracterizar el tipo de enlace por medio de la densidad electrónica y del Laplaciano en el punto crítico.

IX. BIBLIOGRAFÍA

- Anderson, James B., *et al.* 1993. «An exact quantum Monte Carlo calculation of the helium-helium intermolecular potential». *Journal of Chemical Physics*. 99(1):345-51.
- Bacskay, George B. y Jeffrey R. Reimers. 1997. «The Mechanism of Covalent Bonding». *Journal of Chemical Education*. 74(12):1494-502.
- Bader, Richard F.W. 1994. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Estados Unidos. Oxford University Press. 458 pp.
- Chen, Goong, *et al.* 2005. «The two electron molecular bond revisited: from Bohr orbits to two-center orbitals». *Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics*. 51:93-238. arXiv:physics/0508177v1 [physics.chem-ph]
- Christoudouleas, N.D. 1975. «Particles, Waves, and the Interpretation of Quantum Mechanics». *Journal of Chemical Education*. 52(9):573-5.
- Cooper, W.F., *et al.* 1971. «A Simple, Quantitative Molecular Orbital Theory». *Journal of Chemical Education*. 48(4):247-51.
- Cuevas, Gabriel y Fernando Cortés. 2003. *Introducción a la química computacional*. Fondo de Cultura Económica. México. 172 pp.
- Eyring, H., *et al.* 1947. *Quantum Chemistry*. Estados Unidos. John Wiley & Sons. 394 pp.
- Fernández Núñez, D. Manuel. 1991. *Química Cuántica*. España. Universidad Nacional de Educación a Distancia. 2 tomos.
- Gillespie, R.J. 2001. «Electron Densities, Atomic Charges, and Ionic, Covalent, and Polar Bonds». *Journal of Chemical Education*. 78(12):1688-91.
- Klein, Douglas J. y Nenad Trinajstić. 1990. «Valence-Bond Theory and Chemical Structure». *Journal of Chemical Education*. 67(8):633-7.

- Koch, U. y P.L.A. Popelier. 1995. «Characterization of C-H-O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density». *Journal of Physical Chemistry*. 99(24):9747-9754.
- Kylänpää I., *et al.* 2007. «Hydrogen molecule ion: Path integral Monte Carlo approach». *Phys. Rev. A* 76:052508. arXiv:0705.1087v1 [physics.chem-ph]
- Levine, Ira N. 2000. *Quantum Chemistry*. 5ta ed. New Jersey. Prentice Hall. 739 pp.
- Levine, Ira N. 2002. *Fisicoquímica*. Volumen 2. 5ta ed. España. McGraw-Hill. 1194 pp.
- Levit, Creon; y Jack Sarfatti. 1997. «Are the Bader Laplacian and the Bohm Quantum Potential Equivalent?». *Chemical Physics Letters*. 281:157-160. arXiv:physics/9704029v1 [physics.chem-ph]
- Liehr, Andrew D. 1962. «Molecular Orbital, Valence Bond, and Ligand Field: A Comparison of Theories». *Journal of Chemical Education*. 39(3):135-9.
- Lohr, Lawrence L. y S.M. Blinder. 2007. «The Weakest Link: Bonding between Helium Atoms». *Journal of Chemical Education*. 84(5):860-863.
- Lowe, John P. 1978. *Quantum Chemistry*. Estados Unidos. Academic Press. 599 pp.
- Luo, Fei, *et al.* 1993. «Influence of retardation on the vibrational wave function and binding energy of the helium dimer». *Journal of Chemical Physics*. 98(12):9687-90.
- Magnasco, Valerio. 2004. «A Model for the Chemical Bond». *Journal of Chemical Education*. 81(3):427-35.
- McKinsey, D.N., *et al.* 2005. «Trace Detection of Metastable Helium Molecules in Superfluid Helium by Laser-Induced Fluorescence». *Phys. Rev. Lett.* 95:111101. arXiv:nucl-ex/0503006v1

- McQuarrie, Donald A. y John D. Simon. 1997. *Physical Chemistry, A molecular approach*. Estados Unidos. University Science Books. 1360 pp.
- McQuarrie, Donald A. 2003. *Quantum Chemistry*. New Delhi. Viva Books Private Limited. 517 pp.
- Nahum, T.L., *et al.* 2008. «A New “Bottom-Up” Framework for Teaching Chemical Bonding». *Journal of Chemical Education*. 85(12):1680-5.
- Nordholm, Sture. 1988. «Delocalization-The Key Concept of Covalent Bonding». *Journal of Chemical Education*. 65(7):581-4.
- Ogilvie, J.F. 1990. «The Nature of the Chemical Bond-1990». *Journal of Chemical Education*. 67(4):280-9.
- Pilar, Frank L. 1968. *Elementary Quantum Chemistry*. Estados Unidos. McGraw-Hill Book Company. 726 pp.
- Popelier, P.L.A. 1998. «Characterization of a Dihydrogen Bond on the Basis of the Electron Density». *Journal of Physical Chemistry A*. 102(10):1873-1878.
- Popelier, Paul. 2000. *Atoms in Molecules, An Introduction*. Inglaterra. Prentice Hall. 164 pp.
- Rellergert W.G., *et al.* 2008. «Detection and Imaging of He₂ Molecules in Superfluid Helium». *Phys. Rev. Lett.* 100:025301. arXiv:0709.1880v2 [nucl-ex]
- Rioux, Frank. 1997. «Kinetic Energy and the Covalent Bond in H₂⁺». *The Chemical Educator*. 2(6):1-14.
- Roberts, E.M., *et al.* 1962. «On the Theory of Spin-Orbit and Hyperfine Interactions in Molecules. Application to the Hydrogen Molecule-Ion». *Journal of Chemical Physics*. 37(3):485-490
- Royer, Donald J. 1968. *Bonding Theory*. Estados Unidos. McGraw-Hill Book Company. 275 pp.
- Sanderson, R.T. 1961. «Principles of Chemical Bonding». *Journal of Chemical Education*. 38(8):382-91.

- Scerri, Eric R. 2000. «Philosophy of Chemistry - A New Interdisciplinary Field? » *Journal of Chemical Education*. 77(10):1-4.
- Schaad, L.J. y W.V. Hicks. 1970. «Equilibrium Bond Length in H_2^+ ». *Journal of Chemical Physics*. 53:851-852.
- Simons, Jack. 1991. «There Are No Such Things as Orbitals-Act Two!». *Journal of Chemical Education*. 68(2):131-2.
- Sims, James S. y George E. Ewing. 1979. «Experiments in Quantum Chemistry: The Linear Variation Method». *Journal of Chemical Education*. 56(8):546-50.
- Site, L. Delle. 2002. «Bader's interatomic surface and Bohmian mechanics». *Europhysics Letters*. 57(1):20-7. arXiv:cond-mat/0208513v1
- Teixeira-Dias, José J.C. 1983. «How to Teach the Postulates of Quantum Mechanics without Enigma». *Journal of Chemical Education*. 60(11):963-5.
- Vemulapalli, G.K. 2008. «Theories of the Chemical Bond and its True Nature». *Foundations of Chemistry*. 10(3):167-176.
- Weinhold, Frank. 1999. «Chemical Bonding as a Superposition Phenomenon». *Journal of Chemical Education*. 76(9):1141-6.
- Weininger, Stephen J. 1984. «The Molecular Structure Conundrum: Can Classical Chemistry be Reduced to Quantum Chemistry?». *Journal of Chemical Education*. 61(11):939-44.
- Willis, Christopher J. 1991. «Describing Electron Distribution in the Hydrogen Molecule». *Journal of Chemical Education*. 68(9):743-7.
- Wind, H. 1965. «Electron Energy for H_2^+ in the Ground State». *Journal of Chemical Physics*. 42(7):2371-2372.
- Woolley, R.G. 1985. «The Molecular Structure Conundrum». *Journal of Chemical Education*. 62(12):1082-4.
- Young, D. 2001. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. Estados Unidos. John Wiley & Sons. 381 pp.

X. APÉNDICE

A. Gaussian03

Frisch, M.J.; G.W. Trucks; H.B. Schlegel; G.E. Scuseria; M.A. Robb; J.R. Cheeseman; J.A. Montgomery, Jr.; T. Vreven; K.N. Kudin; J.C. Burant; J.M. Millam; S.S. Iyengar; J. Tomasi; V. Barone; B. Mennucci; M. Cossi; G. Scalmani; N. Rega; G.A. Petersson; H. Nakatsuji; M. Hada; M. Ehara; K. Toyota; R. Fukuda; J. Hasegawa; M. Ishida; T. Nakajima; Y. Honda; O. Kitao; H. Nakai; M. Klene; X. Li; J.E. Knox; H.P. Hratchian; J.B. Cross; V. Bakken; C. Adamo; J. Jaramillo; R. Gomperts; R.E. Stratmann; O. Yazyev; A.J. Austin; R. Cammi; C. Pomelli; J.W. Ochterski; P.Y. Ayala; K. Morokuma; G.A. Voth; P. Salvador; J.J. Dannenberg; V.G. Zakrzewski; S. Dapprich; A.D. Daniels; M.C. Strain; O. Farkas; D.K. Malick; A.D. Rabuck; K. Raghavachari; J.B. Foresman; J.V. Ortiz; Q. Cui; A.G. Baboul; S. Clifford; J. Cioslowski; B.B. Stefanov; G. Liu; A. Liashenko; P. Piskorz; I. Komaromi; R.L. Martin; D.J. Fox; T. Keith; M.A. Al-Laham; C.Y. Peng; A. Nanayakkara; M. Challacombe; P.M.W. Gill; B. Johnson; W. Chen; M.W. Wong; C. Gonzalez; y J.A. Pople. 2004. Gaussian 03, Revision C.02. Estados Unidos. Gaussian, Inc.

Página de internet del programa: <http://www.gaussian.com/>

Gaussian es un sistema de programas conectado para realizar cálculos de orbitales moleculares semiempíricos, ab initio y de densidad funcional. La última versión es Gaussian03. Básicamente, usando las leyes básicas de mecánica cuántica, predice las energías, estructuras moleculares, frecuencias vibracionales de sistemas moleculares, junto con numerosas otras propiedades moleculares que se derivan de aquellas. Se maneja con una serie de comandos que le dan las instrucciones de qué hacer, a partir de un archivo que contiene la información del sistema molecular (como puede ser una Z-matriz). Se le tiene que indicar qué método se utilizará para los cálculos (que puede ser semiempírico, ab initio o de densidad funcional) y qué base (que incluye los orbitales moleculares que van a ser usados). Ya con esto y la

instrucción que se le indique (como `opt` para optimización) realiza el algoritmo matemático indicado hasta llegar a la convergencia que el método siga (o se trabee), para luego dar los resultados obtenidos, como la energía. Incluye todos los métodos ab initio comunes como HF, CI, DFT, MP, CC y muchos semiempíricos. Este programa puede optimizar geometrías, calcular las frecuencias de vibración, propiedades termodinámicas, constantes de NMR, buscar estados de transición e incluir efectos de solvente.

Para realizar un cálculo en GAUSSIAN se necesitan: el método y nivel de cálculo a usar; la carga total y multiplicidad de espín de la molécula; y la geometría inicial de cada átomo de molécula. Esto es lo que se incluye en el input del programa. La forma ingresar la información de la geometría inicial de cada átomo de la molécula es con ayuda de la matriz-Z en la que cada especifica la locación de un átomo relativo a átomos especificados previamente, usando información de longitud de enlace, ángulos entre dos átomos y ángulos dihedros entre tres átomos. También se puede especificar dando las coordenadas cartesianas de cada átomo.

Uno de los procesos que se puede es la optimización de una geometría. En este caso, dos de las propiedades moleculares que se obtienen directamente de un cálculo son la energía y la geometría. La geometría de partida se optimiza de tal manera que se encuentra un punto estacionario en la superficie de energía potencial. El proceso de optimización permite localizar puntos estacionarios en una función, por ejemplo, aquellos puntos donde la primera derivada de la función es cero. En un proceso de optimización de geometría generalmente se buscan puntos estacionarios de mínima energía, que se caracterizan porque

todas sus segundas derivadas tienen signo positivo (Cuevas y Cortés, 2003: 114). Para pedir este proceso se debe de incluir la palabra Opt como comando. Al final se obtiene la geometría optimizada y la energía de la molécula en dicha geometría.

Otra posible herramienta necesaria para trabajar con otros programas como AIM2000 es la generación de función de onda, lo cual se refiere a un archivo *.wfn. Lo que hay que hacer es poner como comando Output=wfn e indicar el nombre del archivo. En este caso Gaussian genera tal archivo con la información de la función de onda del sistema.

B. AIM2000

Biegler-König, Friedrich y Jens Schönbohm. 2002. AIM2000, Version 2.0. Alemania. Streibel Bieglesr-König.

Página de internet del programa: <http://www.aim2000.de/>

Es un programa para analizar y visualizar átomos en moléculas utilizando la teoría “Átomos en moléculas”. Para realizarlo necesita de la información de la densidad electrónica del sistema molecular, la cual se puede obtener de Gaussian03, para poder analizar los puntos críticos y las rutas de enlace. Luego de abrir la densidad electrónica, se establecen los parámetros de análisis y luego muestra todos los puntos críticos y las rutas de enlace. Si se selecciona cada una, se obtiene la información del Laplaciano, entre otras cosas, a partir de los cuales se puede establecer qué tipo de enlace es, si es que hay, entre dos átomos.